

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-145869  
(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl.

C07D243/08  
C07D491/048  
C09K 11/06  
H05B 33/14

(21)Application number : 2000-339088

(71)Applicant : DAIGEL CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.11.2000

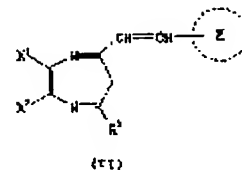
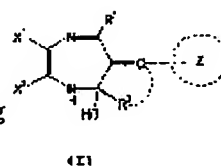
(72)Inventor : MATSUOKA MASARU  
SHIRAI KAZUKO  
KITAGUCHI TORU  
KANBARA SHIGEKI

## (54) AZEPINE COMPOUND

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a compound useful as a functional material, to provide a method for producing the same and to obtain an organic EL element.

**SOLUTION:** A compound capable of being luminescent or changeable in color by photoirradiation or an action of an electric field is represented by formula (I) or formula (II) (X<sup>1</sup> and X<sup>2</sup> are each the same or different and an electron attractive group; R<sup>1</sup> is a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl group or an alkoxy group; R<sup>2</sup> is an amino group or an N-substituted amino group or in the formula (I), R<sup>2</sup> is mutually combined with a carbon atom adjacent to a ring Z to form a ring; the ring Z is a hydrocarbon ring which may contain a substituent group or a heterocycle which may contain a substituent group). Consequently an organic EL element can be obtained by laying an organic layer containing the compound between a pair of electrodes.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

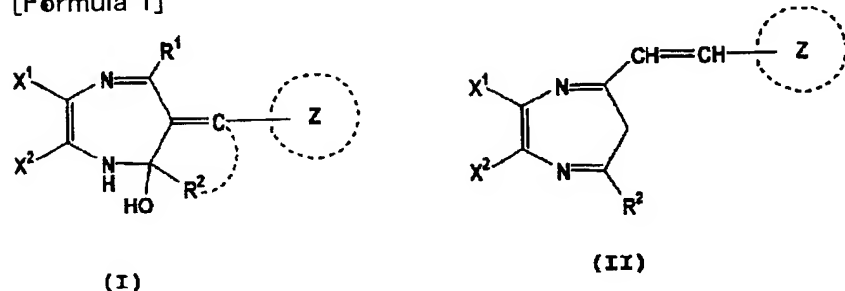
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

# CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The azepine compound expressed with the following formula (I) or (II).

[Formula 1]



(Among a formula, it joins together as identically mutually as the carbon atom with which R2 adjoins Ring Z in a formula (I) by differing, showing an electronic suction nature machine, R's1 showing a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl machine, or an alkoxy group, and R2 showing the amino group or N-substitution amino group, and X1 and X2 form a ring.) Ring Z shows the heterocycle which may have the hydrocarbon ring or substituent which may have the substituent.

[Claim 2] The azepine compound according to claim 1 at least whose one side is a cyano group among X1 and X2.

[Claim 3] The azepine compound according to claim 1 whose R2 is N-monochrome or a JI C1-4 alkylamino machine.

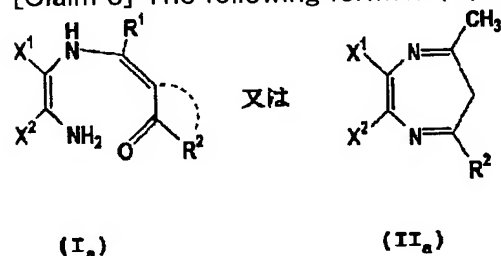
[Claim 4] The azepine compound according to claim 1 with which R2 combines with the carbon atom which adjoins Ring Z, and forms the heterocycle of 4 - 8 member ring.

[Claim 5] The azepine compound according to claim 1 whose hydrocarbon ring or heterocycle of Ring Z is an aromaticity ring.

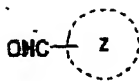
[Claim 6] It is the azepine compound according to claim 1 which can emit light in fluorescence by optical irradiation.

[Claim 7] The azepine compound according to claim 1 which can emit light by operation of electric field.

[Claim 8] The following formula (Ia) or (IIa) the compound expressed, [Formula 2]



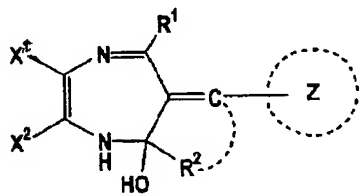
the inside of a formula, and X1 and X2 are the same -- or it differs and an electronic suction nature machine is shown R1 shows a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl machine, or an alkoxy group. It is the following formula (III) which combines R2 with the carbon atom of beta grade mutually to R2 in a formula (Ia) by R2 showing the amino group or N-substitution amino group, and forms a ring. [Formula 3]



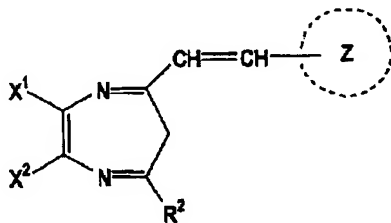
(III)

It is the method of manufacturing the azepine compound which the compound expressed with (Ring Z shows among a formula the heterocycle which may have the hydrocarbon ring or substituent which may have the substituent) is made reacting, and is expressed with the following formula (I) or (II).

[Formula 4]



(I)



(II)

(The inside of a formula, X1, X2, R1 and R2, and Ring Z are the same as the above)

[Claim 9] Organic electroluminescent element in which it is the organic electroluminescent element which has an organic layer in inter-electrode [ of a couple ], and the aforementioned organic layer contains the compound expressed with a formula (I) or (II) according to claim 1.

[Claim 10] Organic electroluminescent element according to claim 9 which has the luminous layer by which the organic layer was constituted from a compound expressed with a formula (I) or (II).

[Claim 11] Organic electroluminescent element according to claim 9 which has the laminated structure which consisted of a layer which has at least one sort of functions chosen from the monolayer structure formed by the luminous layer in which an organic layer has at least one sort of functions chosen from (1) electronic transportation function and the hole transportation function or (2) electronic transportation function, and the hole transportation function, and a luminous layer.

[Translation done.]

\* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the organic electroluminescent element which used it for a new azepine compound useful as high-performance material (especially charge of organic electroluminescent-element material) and its manufacture method, and the row.

[0002]

[Description of the Prior Art] The compounds (for example, a stilbene, a coumarin, NAFUTARU imide, a perylene, a rhodamine, etc.) which have the planar structure and have upright pi conjugated system as a fluorochrome are known. On the other hand, the compounds (for example, a styryl pyrazine, 2, the 5-screw (dialkylamino) -3, 6-dicyano pyrazine, a pyrazino heterocycle compound, a pyrazino phthalocyanine, etc.) which have a pyrazine ring are known as a fluorochrome. Since these coloring matter has functions, such as an optical absorption, photoconductivities (a color, polychroism, etc.), heat, and reversible change (thermochromism, photochromism, etc.) by light, it not only emits fluorescence by optical irradiation, but is used as high-performance material in various fields (fluorescence material, modulated light material, material for optical recording, etc.). Especially the coloring matter that emits light by operation of electric field is useful as an emission center compound of organic electroluminescent element (it may be hereafter called an organic EL element) with which it asks for full colorization.

[0003] Conventionally, organic electroluminescent element is constituted by the compound which has an electronic transportation function, a hole transportation function, and an emission center function. The multilayer-type whose different layer for which one layer was equipped with all the above-mentioned functions monolayer-typed and is equipped with each function as the structure is reported. The electron and hole which were poured in from the electrode of a couple recombine the luminescence principle within a luminous layer, it generates an exciton, and is considered to be based on exciting the emission center compound with which it constitutes a luminous layer.

[0004] In such an organic EL element, the luminescent color can be chosen by choosing suitably the emission center compound which constitutes a luminous layer. For example, the pyrazine dimer which the pyrazine machine which has a phenyl group combined with the bivalent aromatic machine is indicated by JP,8-73443,A, and the organic EL element which contains the aforementioned pyrazine derivative in an organic layer is indicated. However, the luminescent color of the aforementioned pyrazine dimer is short blue luminescence of wavelength comparatively. Therefore, luminescence wavelength is restricted and a use is restricted greatly.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention can emit light by optical irradiation or operation of electric field, and is to offer a compound useful as high-performance material, such as a charge of organic EL-element material, its manufacture method, and the organic EL element using it.

[0006] Other purposes of this invention are for luminescence (for example, luminescence of a yellow - red region) of a long wavelength region to also offer the organic EL element using a possible compound and possible it while being able to control luminescence wavelength.

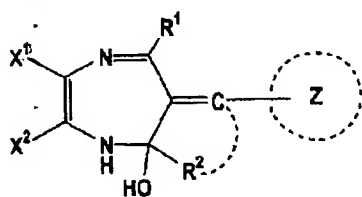
[0007]

[Means for Solving the Problem] In order that this invention persons might attain the aforementioned technical problem, wholeheartedly, as a result of examination, they emitted light by optical irradiation or operation of electric field, found out that it was useful as high-performance material, such as a charge of organic electroluminescent-element material, with the compound which the specific ring combined with the azepine ring through the carbon-carbon double bond, and completed this invention.

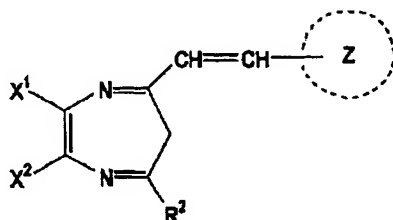
[0008] That is, the azepine compound of this invention is expressed with the following formula (I) or (II).

[0009]

[Formula 5]



(I)



(II)

[0010] (Among a formula, it joins together as identically mutually as the carbon atom with which R2 adjoins Ring Z in a formula (I) by differing, showing an electronic suction nature machine, R's1 showing a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl machine, or an alkoxy group, and R2 showing the amino group or N-substitution amino group, and X1 and X2 form a ring.) Ring Z shows the heterocycle which may have the hydrocarbon ring or substituent which may have the substituent.

At least one side may be a cyano group among X1 and X2. R2 may be N-monochrome or a JI C1-4 alkylamino machine. R2 may combine with the carbon atom which adjoins Ring Z, and may form the heterocycle of 4 - 8 member ring. The hydrocarbon ring or heterocycle of Ring Z may be an aromaticity ring. Such an azepine compound can emit light by optical irradiation or operation of electric field.

[0011] The method of manufacturing the aforementioned compound (I) or (II) is also included in this invention.

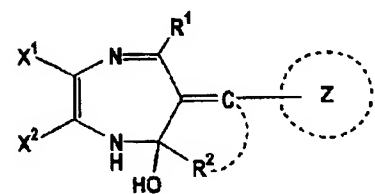
[0012] Moreover, the organic electroluminescent element which has an organic layer (luminous layer) containing the compound expressed with the aforementioned formula (I) or (II) to inter-electrode [ of a couple ] is also contained in this invention. The organic layer of this organic EL element may be the laminated structure which consisted of a layer which has at least one sort of functions chosen from the monolayer structure formed by the luminous layer which has at least one sort of functions chosen from (1) electronic transportation function and the hole transportation function or (2) electronic transportation function, and the hole transportation function, and a luminous layer.

[0013]

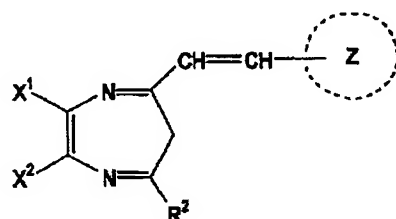
[Embodiments of the Invention] The azepine compound of this invention is expressed with the following formula (I) or (II).

[0014]

[Formula 6]



(I)



(II)

[0015] (Among a formula, it joins together as identically mutually as the carbon atom with which R2 adjoins Ring Z in a formula (I) by differing, showing an electronic suction nature machine, R's1 showing a hydrogen atom, an alkyl group, an aryl group, an aralkyl machine, or an alkoxy group, and R2 showing the amino group or N-substitution amino group, and X1 and X2 form a ring.) Ring Z shows the heterocycle which may have the hydrocarbon ring or substituent which may have the substituent.

A cyano group, a carbonyl group, etc. are mentioned as an electronic suction nature machine expressed with X1 and X2. As an electronic suction nature machine, a cyano group is desirable. As for X1 and X2, it is usually desirable that at least one side is a cyano group, and both sides are cyano groups. It seems that the azepine ring which has such X1 and X2 functions as an acceptor of the charge transfer in a molecule.

[0016] As an alkyl group expressed with R1, for example A methyl, ethyl, a propyl, C1-20 alkyl groups, such as an isopropyl, butyl, t-butyl, a pentyl, a hexyl, and an octyl machine ; (For example, C1-10 alkyl group, preferably C1-6 alkyl group, still more preferably C1-4 alkyl group especially a methyl group, or an ethyl group) As an aryl

group C6-20 aryl groups (desirable -- C -- six to 18 aryl group), such as a phenyl, a naphthyl, and a biphenyl machine Still more preferably as a C6-14 aryl group, especially phenyl group; aralkyl machine C7-20 aralkyl machines (for example, C6-12 aryl-C -- one to 8 alkyl group), such as a benzyl and a phenethyl machine Preferably as C6-12 aryl-C1-6 alkyl group, especially a benzyl; alkoxy group C1-20 alkoxy groups (preferably C1-10 alkoxy group, still more preferably C1-6 alkoxy group), such as methoxy and ethoxy \*\* propoxy, butoxy one, and a t-butoxy machine, are mentioned.

[0017] As an N-substitution amino group expressed with R<sub>2</sub>, monochrome, such as methylamino, dimethylamino, ethylamino, diethylamino, propylamino, butylamino, and a dibutylamino machine, or a JI C1-6 alkylamino machine (preferably monochrome or a JI C1-4 alkylamino machine, still more preferably monochrome or a JI C1-3 alkylamino machine, especially a JI C1-4 alkylamino machine) is mentioned.

[0018] In the compound of a formula (I), it may combine with the carbon atom which adjoins Ring Z mutually, and R<sub>2</sub> may form the ring. The hydrocarbon ring or heterocycle more than 4 member rings (for example, 4 - 8 member ring, preferably 5 - 7 member ring, still more preferably 5 or 6 member rings) is contained in such a ring. Although the aforementioned hydrocarbon ring and a heterocycle may be aromaticity rings, they are usually a non-aromaticity ring.

[0019] As a hydrocarbon ring, the hydrocarbon ring by which aromatic-hydrocarbon rings, such as the unsaturation aliphatic hydrocarbon ring (preferably 5 or unsaturation aliphatic hydrocarbon ring of 6 members); benzene ring of 4 - 8 members, such as a cyclobutene ring, a cyclopentene ring, a cyclohexene ring, and a cyclooctene ring, and a naphthalene ring, or the part of those was hydrogenated is mentioned. Moreover, the heterocycle which has at least one unsaturated bond as a heterocycle among the heterocycles (heterocycle containing at least one sort of hetero atoms chosen from the nitrogen atom, the oxygen atom, and the sulfur atom) later mentioned by the term of Ring Z is mentioned.

[0020] for example, as a heterocycle which has a nitrogen atom as a hetero atom The monocycle formula heterocycle of 5 members, such as a pyrroline ring, a pyrrole ring, an imidazoline ring, and a pyridine ring, or 6 members, As a heterocycle which the condensation heterocycle which the heterocycle of 5 or 6 members, such as an indoline ring, condensed to the hydrocarbon ring is mentioned, and has an oxygen atom as a hetero atom The condensation heterocycle which the heterocycle of 5 or 6 members, such as a monocycle formula heterocycle of 5 members, such as furan ring, pyran ring, OKISA cyclohexene ring, 4H-1, and 3-dioxin ring, or 6 members, a chroman ring, and an iso benzofuranyl ring, condensed to the hydrocarbon ring is mentioned. Moreover, as a heterocycle which has a sulfur atom as a hetero atom, the condensation heterocycle which the heterocycle of 5 members, such as a monocycle formula heterocycle of 5 members, such as a 2H-thiophene ring, or 6 members and a CHIAN train ring, or 6 members condensed to the hydrocarbon ring is mentioned. Furthermore, as a heterocycle which has a hetero atom of a different kind, the condensation heterocycle which 5 members or 6 member heterocycles, such as 5 members, such as an oxazoline ring and an isoxazole ring, or 6 member monocycle formula heterocycle, and a FENO key search in ring, condensed to the hydrocarbon ring is mentioned. Moreover, the heterocycle which a part of these rings hydrogenated is also contained. As a desirable ring, the heterocycle (especially monocycle formula heterocycle of 5 members or 6 members) which has an oxygen atom as a hetero atom is mentioned. In addition, the aforementioned heterocycle has the hetero atom in the compound of a formula (I) in the position which usually adjoins the carbon atom which the hydroxyl combined.

[0021] Although the hydrocarbon ring expressed with Ring Z may be a non-aromaticity hydrocarbon ring (for example, C3-20 cycloalkene rings, such as C3-20 cycloalkane rings, such as a cyclohexane and a cyclooctane ring, and a cyclohexene ring), it is usually an aromaticity hydrocarbon ring. As an aromaticity hydrocarbon ring, the benzene ring, condensation polycyclic formula aromaticity hydrocarbon rings (a naphthalene ring, an anthracene ring, a phenanthrene ring, FANAREN ring, etc.), etc. are mentioned that what is necessary is just to have the benzene ring at least. As a desirable hydrocarbon ring, the benzene ring, a naphthalene ring, the phenalene ring, etc. are mentioned.

[0022] You may be the condensation heterocycle which the heterocycle which contains at least one sort of hetero atoms chosen from the nitrogen atom, the oxygen atom, and the sulfur atom in the heterocycle expressed with Z was contained, and not only a monocycle formula heterocycle but two or more heterocycles condensed, and the condensation (orthochromatic condensation, orthochromatic, peri condensation, etc.) heterocycle which the heterocycle and the hydrocarbon ring (a non-aromaticity hydrocarbon ring or aromaticity hydrocarbon ring) condensed. Although a heterocycle may be non-aromaticity, it is usually aromaticity.

[0023] As a heterocycle which has a nitrogen atom as a hetero atom 5 members or 6 member monocycle formula heterocycles, such as a pyrrole ring, an imidazole ring, a pyridine ring, and a pyrazine ring, An indoline

ring, a quinoline ring, an isoquinoline ring, a quinazoline ring, a carbazole ring, The condensation heterocycle which 5 members or 6 member heterocycles, such as a phenanthridine ring, an acridine ring, and a phenazine ring, condensed to the hydrocarbon ring can be illustrated. As a heterocycle which has an oxygen atom as a hetero atom, the condensation heterocycle which 5 members or 6 member heterocycles, such as 5 members, such as a furan ring, or 6 member monocycle formula heterocycle, an iso benzofuran ring, and a chromene ring, condensed to the hydrocarbon ring can be illustrated. The condensation heterocycle which 5 members or 6 member heterocycles, such as 5 members, such as a thiophene ring, or 6 member monocycle formula heterocycle, and a CHIAN train ring, condensed to the hydrocarbon ring is contained in the heterocycle which has a sulfur atom as a hetero atom. Moreover, as a heterocycle which has a hetero atom of a different kind, the condensation heterocycle which 5 members or 6 member heterocycles, such as 5 members, such as a morpholine ring, an iso thiazole ring, and an isoxazole ring, or 6 member monocycle formula heterocycle, and a FENO key search in ring, condensed to the hydrocarbon ring is mentioned.

[0024] The aromaticity heterocycles (carbazole ring etc.) which an aromaticity heterocycle, for example, 5 members which have a nitrogen atom as a hetero atom, or 6 member heterocycles (a pyrrole ring, pyridine ring, etc.), 5 members that have a nitrogen atom at least as a hetero atom or 6 member heterocycle, and the aromatic-hydrocarbon ring (especially the benzene ring or a naphthalene ring) condensed are contained in a desirable heterocycle.

[0025] In addition, Ring Z usually has the joint hand to the aromatic ring in order to form adjoining C=C combination and conjugated system. Moreover, in polycyclic \*\*\*, as long as it has the joint hand to the aromatic ring, other rings may be any of a non-aromaticity ring or an aromaticity ring, and a part of ring (a part of disconjugation part) may be hydrogenated. As a hydrocarbon ring by which a part of ring was hydrogenated, hydrogenation naphthalene rings, such as hydrogenation naphthalene rings, such as a 1 and 2-dihydronaphthalene ring, 2, a 3-dihydrophenalene ring, 2, 3, 3a, 4 and 5, and 6-hexahydro phenalene ring, etc. are mentioned. Moreover, as a heterocycle by which a part of ring was hydrogenated, a YURORIJIN ring, 9-formyl YURORIJIN ring, etc. are mentioned.

[0026] C1-6 alkyl-group; C3-10 cycloalkyl machines, such as the substituent whose ring Z is various, for example, a methyl, and an ethyl group; C6-18 aryl-group; benzyls, such as a phenyl group, C6-12 aryl-C1-4 alkyl-group [, such as a diphenyl methyl group, ]; -- a halogen atom (a fluorine atom --) A chlorine atom, a bromine atom, an iodine atom; hydroxyl; A methoxy, C1-6 alkoxy-group [, such as an ethoxy basis, ]; Hydroxy C1-6 alkyl-group [, such as a hydroxymethyl group, ]; carbonyl group; -- carboxyl group; -- C1-4 alkoxy carbonyl group; -- C1-6 alkyl-carbonyl group; -- C6-12 aryl-carbonyl group; -- C1-6 acyloxy machine [, such as an acetyloxy machine, ]; -- cyano group; -- amino-group; -- N-substitution amino group (a methylamino machine --) Monochrome, such as a dimethylamino machine, a diethylamino machine, and a methylethylamino machine, or a JI C1-6 alkylamino machine, ; nitro groups, such as C1-6 acylamino machines, such as monochrome, such as a phenylamino machine, or a JI C6-18 arylamino machine, and an acetamide machine; you may have the sulfonyl machine etc.

[0027] For example, C1-4 alkyl group, C6-12 aryl group, a hydroxyl, C1-4 alkoxy group, the amino group, monochrome or a JI C1-6 alkylamino machine, monochrome or a JI C6-18 arylamino machine, a C1-4 acyloxy machine, a C1-4 acylamino machine, etc. are contained in a desirable substituent. It seems that electron-donative substituents (amino group, N-substitution amino group, etc.) are desirable as a substituent.

[0028] In addition, especially the position of the substituent to a hydrocarbon ring or a heterocycle may not be restricted, for example, may be any of o-, m-, or p- to the benzene ring, and is usually o- and/or p-grade. Moreover, the aforementioned hydrocarbon ring and the heterocycle may have two or more substituents.

[0029] As a hydrocarbon ring which has such a substituent, the benzene rings (for example, benzene ring replaced by at least one sort of substituents chosen from a hydroxyl, C1-4 alkoxy group, the amino group and monochrome, or the JI C1-4 alkylation amino group) which have a substituent are mentioned, for example. Moreover, as a heterocycle which has a substituent, N-substitution heterocycle [for example, the carbazole ring which the N-C1-4 alkyl group etc. replaced] which the C1-6 alkyl group replaced by hetero atoms (nitrogen atom etc.) is mentioned.

[0030] In a formula (I) or (II), the following combination can be illustrated as a combination of a substituent.

[0031] X1: a cyano group -- X2: cyano group R1: C1-4 alkyl group or C6-12 aryl-group R2: -- the heterocycle (5 which contains an oxygen atom as a hetero atom, or monocycle formula heterocycle of 6 members) which consisted of contiguity carbon atoms of Ring Z in the case of the amino group, N-monochrome, the JI C1-4 alkylamino machine, or the compound of a formula (I)

Z: The ring by which a part of aromaticity ring (C6-20 aryl rings, such as the benzene ring and a condensation



hydrocarbon ring, or condensation heterocycle which the heterocycle and the aromatic-hydrocarbon ring condensed) which have a substituent (at least one sort chosen from a hydroxyl, C1-4 alkoxy group, the amino group, and N-substitution amino group), or disconjugation part of the ring was hydrogenated.

[0032] As a typical compound expressed with a formula (I) compound [which is the benzene ring in which Ring Z may have the substituent -- for example 2, 3-dicyano-5-amino-5-hydroxy-6-phenylmethylidene-7-methyl-4H-1, 4-diazepine; 2, such as 2, 3-dicyano-5-amino-5-hydroxy-6-(4-methoxyphenyl methylidyne)-7-methyl-4H-1, and 4-diazepine, 3 - Dicyano-5-amino-5-hydroxy-6- (4-C1-4 alkoxy phenylmethylidene)-7-methyl-4H-1, 4-diazepine; 2, such as 2, 3-dicyano-5-amino-5-hydroxy-6-(4-dimethylamino phenylmethylidene)-7-methyl-4H-1, and 4-diazepine, 3-dicyano-5-amino-5-hydroxy-6-(4-monochrome or JI C1-4 alkylamino phenylmethylidene)-7-methyl-4H-1, 4-diazepine; In these compounds In] and the aforementioned compounds, such as a compound whose amino group of the 5th place is N-monochrome or a JI C1-4 alkylamino machine compound [whose ring Z is the condensation heterocycle which the condensation hydrocarbon ring or the heterocycle, and the aromatic-hydrocarbon ring condensed, or a ring by which a part of these rings were hydrogenated -- for example 2 and 3-dicyano-5-monochrome or JI C1-4 alkylamino-5-hydroxy-6-(naphthalene-2-IRU-methylidyne)-7-methyl-4H-1, 4-diazepine, ], such as 2 and 3-dicyano-5-monochrome or JI C1-4 alkylamino-5-hydroxy-6-(9-ethyl-3-carbazolyl methylidyne)-7-methyl-4H-1, and 4-diazepine, etc. is mentioned.

[0033] moreover, compound [which formed the carbon atom with which R2 adjoins Ring Z in the compound of the aforementioned instantiation, and the ring as a compound of a formula (I) -- for example 2 and 3-dicyano-4a-hydroxy-9-methyl-8-(4-monochrome or JI C1-4 alkylamino phenyl)- 4H, 6H, 7H-OKISA cyclo C4-8 [2 and 3-ARUKANO e]-1, and 4-diazepine] -- In these compounds, the compound whose ring Z is the condensation heterocycle which the condensation hydrocarbon ring or the heterocycle, and the aromatic-hydrocarbon ring condensed, or a ring by which a part of these rings were hydrogenated is mentioned.

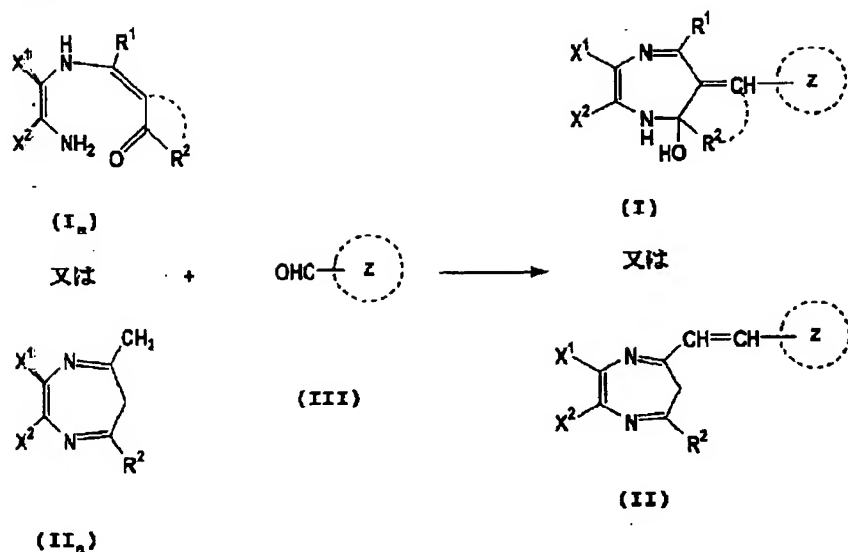
[0034] As a typical compound expressed with a formula (II) compound [which is the benzene ring in which Ring Z may have the substituent -- for example 2, 3-dicyano-5-amino-7- (2-phenyl ethene-1-IRU)-6H-1, 4-diazepine; 2, such as 2, 3-dicyano-5-amino-7-(2-(4-methoxyphenyl) ethene-1-IRU)-6H-1, and 4-diazepine, 3-dicyano-5-amino-7- ( ) [ 2-] Ethene-1-IRU-6H-1, 4-diazepine; 2, such as 2, 3-dicyano-5-amino-7-(2-(4-dimethylamino phenyl) ethene-1-IRU)-6H-1, and 4-diazepine, 3-dicyano-5-amino-7- (4-C1-4 alkoxy phenyl) (2-(4-monochrome or JI C1-4 alkylamino phenyl) ethene-1-IRU)-6H-1, 4-diazepine; In these compounds In compound] whose amino group of the 5th place is N-monochrome or a JI C1-4 alkylamino machine, and the aforementioned compound compound [whose ring Z is the aromaticity heterocycle which the condensation polycyclic formula carbonization water prime ring or the heterocycle, and the aromatic-hydrocarbon ring condensed, or a ring by which a part of these rings were hydrogenated -- for example 2 and 3-dicyano-5-monochrome or JI C1-4 alkylamino-7-(2-(phenalene-2-IRU) ethene-1-IRU)-6H-1, 4-diazepine, 2 and 3-dicyano-5-monochrome or JI C1-4 alkylamino-7-[(9-ethyl-3-carbazolyl )vinyl-1-IRU]-6H-1, and 4-diazepine etc. -- etc. -- it is mentioned

[0035] The compound of the [manufacture method] this invention can be prepared for example, according to the following reaction formula (1).

[0036]

[Formula 7]

反応式 (1)



[0037] (The inside of a formula, X<sup>1</sup>, X<sup>2</sup>, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>, and Ring Z are the same as the above)

A formula (I) or the compound of (II) can be obtained by making a formula (Ia) or (IIa) the compound (these structural isomers being included) expressed react with the compound expressed with a formula (III).

[0038] As a compound expressed with a formula (Ia), N-substitution diaminomaleonitriles (for example, [1, such as 1-[N-(4-C1-4 alkylamino-4-oxo-2-BUTENIRU)] amino-2-amino-1 and 2-dicyano ethene, and 2-dicyano ethenes] etc.) are mentioned. As a compound expressed with (IIa), 2 and 3-dicyano JIASEPIN [for example, the azepine corresponding to the compound of the aforementioned formulas (II), such as the N-C1-4 alkylamino-7-methyl -1 and 4-diazepine, in 2 and 3-dicyano-5-amino \*\*] is mentioned. As a typical compound expressed with a formula (III) aldehydes [(a benzaldehyde --), for example, the aldehydes whose ring Z is the benzene ring A halo benzaldehyde, an amino benzaldehyde, N-substitution amino benzaldehyde (especially) A N-C1-4 alkylation amino benzaldehyde, a phenolaldehyde, aldehydes (naphthalene carbaldehyde --) whose; rings Z are condensation polycyclic formula carbonization water prime rings, such as a C1-4 alkoxy benzaldehyde Phenalene carbaldehyde etc.; aldehydes] (9-ethyl-3-formyl carbazole etc.) which is the heterocycle of 5 members in which Ring Z contains a nitrogen atom as a hetero atom, or 6 members, or the condensation heterocycle of a heterocycle and a hydrocarbon ring is mentioned. the amount of the compound used expressed with a formula (III) -- a formula (Ia) -- or (IIa) 1-3 mols are about 1-1.5 mols preferably to one mol of compounds

[0039] A solvent with the aforementioned reaction inactive for a reaction, for example, aliphatic hydrocarbon, (hexane etc.) alicycle group hydrocarbons (cyclohexane etc.) and aromatic hydrocarbons (benzene --) halogenated hydrocarbons, such as toluene, and alcohols (chloroform etc.) (a methanol --) ester (ethyl acetate --), such as ethanol, isopropyl alcohol, and a butanol butyl acetate, an isobutyl acetate, and ether (a dioxane and diethylether --) amides (a formamide and an acetamide --), such as a tetrahydrofuran A dimethylformamide (DMF), a dimethylacetamide, etc. can be performed under existence of nitril and sulfoxides (an acetonitrile, benzonitrile, etc.) (dimethyl sulfoxide). Moreover, you may use catalysts (for example, base catalysts, such as a pyridine and a piperidine etc.) as occasion demands. the amount of the catalyst used -- the aforementioned formula (Ia) -- or (IIa) can be chosen from the range of about 0.001-1 mol to one mol of compounds

[0040] When using a solvent, reaction temperature can be chosen from the range of 0 degree C - reflux temperature, for example, is about 60-100 degrees C preferably 50-120 degrees C. A reaction can be performed under an ordinary pressure, reduced pressure, or pressurization. You may perform a reaction under the atmosphere of inert gas (for example, nitrogen, an argon, helium, etc.).

[0041] The compound (I) generated by the above-mentioned reaction or (II) can carry out separation refining easily after a reaction end by separation meanses, such as the method of common use, for example, filtration, concentration, distillation, extraction, crystallization, recrystallization, and a column chromatography, and the separation means which combined these.

[0042] the aforementioned reaction -- the compound of a formula (Ia) -- it reacts efficiently with aldehydes and and (IIa) forms a carbon-carbon double bond, probably because the structural isomer of a compound has an enamine skeleton It seems that therefore, the reaction of the aforementioned formula (Ia), or (IIa) the compound and aldehydes (III) expressed occurs by the part (namely, part in which an azepine ring can form conjugated

system (part which can form the planar structure)) which is easy to form the part or enamine skeleton which has an enamine skeleton. That is, in the compound of a formula (Ia), to R2, it is in a flat-surface state mostly, and since conjugated system can be formed, the carbon atom of beta or gamma grade tends to form an enamine skeleton also in any of the aforementioned carbon atom. Therefore, aldehydes and the part which reacts are either of the aforementioned carbon atoms.

[0043] It seems that the reaction of aldehydes occurs in the compound of a formula (IIa) at the reaction of the compound of a formula (IIa), and aldehydes on the other hand by the 7th place which can form an enamine frame since the carbon atom of the 6th place cannot form not a flat-surface state but an enamine frame.

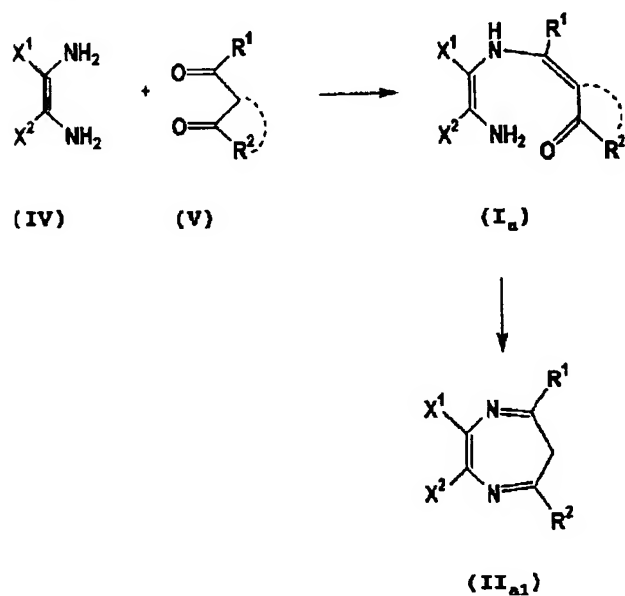
[0044] In addition, in a formula (Ia), although the carbon atom of the 6th place (beta grade) forms the ring when the carbon atom and ring whose R2 is beta grade are formed, it reacts with aldehydes by the 6th place, and a ring expansion (ring-expansion) is started and it reacts. The compound with which the number of \*\*\*\* of the aforementioned ring increased the obtained compound one time is obtained.

[0045] In addition, a formula (Ia) or (IIa) the compound expressed, and aldehydes may use commercial elegance, and they may manufacture it by the method of common use. You may prepare especially a formula (Ia) or (IIa) the compound expressed by the following reaction formula (2).

[0046]

[Formula 8]

反応式 (2)



[0047] (The inside of a formula, and X1, X2, R1 and R2 are the same as the above)

By making the compound expressed with a formula (IV), and the compound expressed with a formula (V) react (condensation), the compound expressed with a formula (Ia) is generable. The compound expressed with a formula (IIa1) by carrying out dehydration processing of the compound of a formula (Ia) as occasion demands can be obtained. In addition, the compound expressed with a formula (IIa) corresponds, when R1 of the compound of the aforementioned formula (IIa1) is a methyl group.

[0048] As a typical compound expressed with a formula (IV), diamines (for example, [1, 2-dicyano-1, 2-diamino ethene (diaminomaleonitrile), 1-cyano-2-(dimethylamino)-1, 2-diamino ethene, 1, a 2-dicyano-2-(benzylamino)-1-amino ethene], etc.) are mentioned. As a typical compound expressed with a formula (V) Diketone compound [for example, an acetylacetone, a benzoylacetone, 1, such as a dibenzoylmethane, 3-JI C2-12 acyl methane; 3-acetyl cyclo PENTA-2-ON, 1 - OKISA-3-acetyl-cyclo PENTA-2-ON, 1-OKISA-3-benzyl cyclo PENTA-2-ON, 3-C2-12 acyl cyclo PENTA-2-ON], such as 3-benzyl cyclohexa-2-ON and 1-OKISA-3-benzyl cyclo PENTA-2-ON, etc. is mentioned. In addition, such diamines and diketones may use commercial elegance and they may manufacture it by the method of common use. For example, the diketones which form the carbon atom whose R2 is beta grade, and the ring can be manufactured by presenting condensation (the condensation reaction of a hydroxyl and a carboxyl group, condensation reaction of a carboxyl group and the amino group, etc.) etc. with the diketones which have reactant machines (a hydroxyl, a carboxyl group, the amino group, halogen atom, etc.) in the carbon atom of R2 and beta grade.

[0049] The 1-3 mols of the amount of the compound used of a formula (V) are usually about 1-1.5 mols preferably to one mol of compounds of a formula (IV).

[0050] You may perform the aforementioned condensation reaction under existence of a catalyst or nonexistence. As a catalyst, the catalyst of common use, for example, an acid catalyst, (for example, organic acids, such as inorganic acids, such as a sulfuric acid, a phosphoric acid, and a hydrochloric acid, an acetic acid, a sulfonic acid, and p-toluenesulfonic acid), base catalysts (for example, a hydroxide or an oxide of amines, such as a piperidine, alkali, or alkaline earth metal etc.), etc. are mentioned. The amount of the catalyst used can be chosen from the range of about 0.001-1 mol to one mol of compounds of the aforementioned formula (IV). Moreover, you may use dehydrating agents, such as a phosphorus pentoxide.

[0051] In addition, you may perform a condensation reaction for a reaction in an inactive solvent. The solvents (benzene etc.) of the aforementioned instantiation can be used as a solvent. Moreover, when using a solvent, reaction temperature can be chosen from the range of 0 degree C - reflux temperature, for example, is about 60-100 degrees C preferably 50-120 degrees C. A reaction can be performed under an ordinary pressure, reduced pressure, or pressurization. You may perform a reaction under the atmosphere of inert gas (for example, nitrogen, an argon, helium, etc.). The compound generated by the above-mentioned condensation reaction can carry out separation refining easily by the separation means of the aforementioned instantiation etc. after a reaction end.

[0052] The special feature of the compound of this invention is in the point which can emit light by the external energy supply (optical irradiation and operation of electric field) by having the specific structure (ring which is got blocked and expressed with an azepine ring and Ring Z) expressed with the aforementioned formula (I) or (II). If it is the wavelength which can excite a formula (I) or the azepine compound of (II) as optical irradiation, it is not restricted especially, for example, ultraviolet rays (400nm or less), a visible ray (360-860nm (preferably 400-760nm, still more preferably 400-700nm) grade), etc. can be used. Moreover, luminescence wavelength changes with the kind of substituent, substitution parts, etc. in the wavelength region (for example, 400-900nm, preferably 400-800nm, still more preferably range about 400-700nm (purple - red)) of the large range. Furthermore, although the azepine compound (I) of this invention or (II) changes with the kinds and substitution parts of a substituent, it has a big molar extinction coefficient while it presents purple - red (especially yellow - red). It seems that such coloring takes place for the charge transfer in a molecule which an electronic suction nature machine (acceptor) with the powerful azepine ring which has a cyano group in a molecule etc., and the aromaticity ring of Z commit as an electron repelling group.

[0053] A formula (I) or the compound of (II) emits fluorescence by optical (especially light) irradiation among a solution. It seems that fluorescence wavelength changes in the aforementioned wavelength region, and it has fluorescence in many cases comparatively with the compound of this invention especially in a long wavelength region (about 500-700nm, preferably about 530-700nm : yellow - red) probably because this ring works as a powerful electronic suction nature machine, although an azepine ring is the non-planar structure.

[0054] Moreover, with the compound of this invention, light can be emitted by operation (pouring of a carrier) of electric field. Luminescence wavelength is selectable in the aforementioned wavelength region. Furthermore, with the compound of this invention, light can be comparatively emitted also in a long wavelength region (about 500-700nm, preferably about 550-700nm : yellow - red). Therefore, the compound of this invention is useful also as an emission center compound of an organic EL element.

[0055] In addition, the effect of a substituent exerted on an absorbancy index or luminescence wavelength can be checked in the compound of a formula (I), and the compound of a formula (II) by comparing the absorption spectrum and fluorescence spectrum which the substituent was changed and measured it.

[0056] For example, in an absorption spectrum, the absorbancy index of a formula (I) or the compound of (II) changes with the substituents of R2. For example, in the case of the compound whose R2 is the small basis (the monochrome or JI C1-4 alkylamino machine) and the bulky bases of rotation flexibility (C6-12 aryl group etc.), steric hindrance to an absorbancy index becomes small. Moreover, in the case of the compound which are the bases (aromatic machines, such as C6-12 aryl group etc.) in which R2 tends to form conjugated system, in a fluorescence spectrum, it has the absorption maximum in a long wavelength region. Therefore, in the compound of a formula (II), since it has three double bonds in an azepine ring, it is easy to form pi conjugated system, and fluorescence is emitted in a long wavelength region compared with the compound of the formula (I) which has same R2 set. Thus, even if it is the compound which has the same skeleton, while luminescence wavelength is broadly controllable by changing a substituent, luminescence of a long wavelength region is possible. Moreover, according to the ease (the ease of forming of conjugated system) of carrying out of an energy transfer, luminescence wavelength is also controllable.

[0057] Moreover, when R2 sets are electron repelling groups (JI C1-4 alkylamino machine etc.), the new charge transfer in a molecule from R2 set to an azepine ring arises, and fluorescence may be emitted in a different wavelength region from the charge transfer in a molecule of Ring Z and an azepine ring. In this case, each fluorescence intensity is small compared with the compound which does not have the electron repelling group in R2 set.

[0058] Moreover, in order that a formula (I) or the compound of (II) may show the same properties (optical irradiation or luminescence by operation of electric field) also not only in the inside of a solution but in a solid-state (for example, thin film to which the vacuum evaporation of the compound was carried out), only as a liquid, it is usable also as solid-states (for example, a film, powder, a particle, etc.), and the use is not restricted. In addition, in a solid-state, fluorescence may be emitted in a long wavelength region from the fluorescence wavelength in the inside of a solution by the intermolecular interaction.

[0059] Since the compound of this invention can emit light by optical irradiation or operation of electric field, it can be used in various fields as high-performance material. For example, it is useful also as a display material (for example, light-emitting-device material, such as electroluminescence material) etc. only as a fluorescence material (a fluorescent pigment, a fluorescence flaw-detection agent, a fluorescence white color, especially fluorescence material, such as a fluorescent dye) etc.

[0060] The organic EL element of a [organic electroluminescent-element] this invention consists of an electrode of a couple, and an organic layer by which it is placed between inter-electrode [ these ], and the aforementioned organic layer contains the compound expressed with the aforementioned formula (I) or (II) at least. Especially the layer containing the aforementioned formula (I) or the compound of (II) forms a luminescence field, and constitutes a luminous layer. A luminous layer may use independently the formula (I) in which coat formation is possible, or the compound of (II), and may constitute it from that coat formation is possible, or the formula (I) of a non-coat plasticity or the compound of (II) and the binder that has film forming ability. As a binder, the resin (thermoplastics, thermosetting resin) which has film forming ability can usually be used.

[0061] As thermoplastics, for example Polyethylene, polypropylene, an ethylene propylene rubber, Olefin system resins, such as a polybutene; Polystyrene, rubber denaturation polystyrene (HIPS etc.), Styrene resins, such as an acrylonitrile styrene copolymer and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer; An acrylic resin [(meta) acrylic monomer for example, methyl (meta) acrylate and ethyl (meta) acrylate -- C1-6 alkyl (meta) acrylate, such as butyl (meta) acrylate, Hydroxy C2-4 alkyl (meta) acrylate, such as hydroxyethyl (meta) acrylate and hydroxypropyl (meta) acrylate, Independent or copolymers, such as glycidyl (meta) acrylate, an acrylic acid (meta), and acrylonitrile (meta), Copolymers [ of the aforementioned (meta) acrylate system monomer and copolymerization nature monomers (for example, aromatic vinyl monomers, such as styrene etc.) ] (methyl methacrylate-styrene copolymer etc.); Polyvinyl alcohol, Vinyl alcohol system polymers, such as an ethylene-vinyl alcohol copolymer, A polyvinyl chloride, a vinyl chloride vinyl acetate copolymer, a polyvinylidene chloride, Vinyl system resin; 6-nylon, such as polyvinyl acetate, an ethylene vinylacetate copolymer, and a polyvinyl acetyl, polyamide system resin; polyester resin [ , such as 6 and 6-nylon, 6, 10-nylon, 6, and 12-nylon, -- for example Polyalkylene terephthalate (a polyethylene terephthalate, polybutylene terephthalate, etc.), alkylene ant rate system resins, such as polyalkylene naphthalate, or alkylene ant RETOKO polyester resin]; fluorine system resin; -- polycarbonate; -- polyacetal; -- polyphenylene-ether; -- polyphenylene-sulfide; -- polyether sulphone; -- polyether ketone; -- thermoplastic polyimide; -- thermoplastic polyurethane; -- norbornene system polymer etc. is mentioned

[0062] As thermosetting resin, phenol resin, amino resin (a urea-resin, melamine resin, etc.), thermosetting acrylics, an unsaturated polyester resin, alkyd resin, a diallyl phthalate resin, an epoxy resin, silicone resin, etc. are mentioned.

[0063] These binders are independent, or you may use them, combining them two or more sorts.

[0064] the content of a formula (I) or the compound of (II) -- the binder 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight section -- desirable -- 0.05 - 5 weight section -- it is 0.1 - 3 weight section grade still more preferably

[0065] Moreover, you may make a luminous layer contain other emission center compounds as occasion demands. As other emission center compounds, for example Screw (C1-6 alkyl-benzo OKISAZOIRU) thiophenes, such as a 2 and 5-screw (5-tert-butyl-2-benzo OKISAZOIRU)-thiophene, Coumarins, such as the Nile red, a coumarin 6, and a coumarin 7 Oxygen atoms, such as 4-(dicyano C1-4 alkylene)-2-C1-4 alkyl-6-(p-JI C1-4 alkylamino styryl)-4H-pyrans, such as a 4-(dicyanomethylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran, and a Quinacridone, The heterocyclic compound containing at least one sort of hetero atoms chosen from the nitrogen atom and the sulfur atom; Rubrene, Condensation polynuclear hydrocarbons, such as a perylene;

Screws, such as tetrapod C6-12 aryl-1,3-butadiene; 1, such as 1, 1, 4, and 4-tetrapod phenyl-1,3-butadiene (TPB), and 4-screw (2-(4-ethyl phenyl) ethynyl) benzene Benzene; (2-(4-C1-4 alkylphenyl) C2-4 alkynyl) Screw (2 and 2'-JI C6-12 aryl vinyl) biphenyls, such as a 4,4'-screw (2 and 2'-diphenyl vinyl) biphenyl, etc. are mentioned. These emission center compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. The content of these emission center compounds is chosen in the range which does not affect the luminous efficiency of the aforementioned formula (I) or the compound of (II), and is 0.1 - 3 weight section grade preferably to the binder 100 weight section to 0.01 - 10 weight section, 0.05 - 5 weight section, and a pan. the rate of a formula (I), or the compound of (II) and other emission center compounds -- the former / latter (weight ratio) = 40 / 60 - 100/0 -- desirable -- 50 / 50 - 95/5 -- it is about 60 / 40 to 90/10 still more preferably [0066] You may give an electronic transportation function and/or a hole transportation function to the luminous layer containing a formula (I) or the compound of (II) as occasion demands. In order to give such a function, the organic macromolecule or compound which has the aforementioned function in (1) luminous layer may be added, and the laminating of the layer which has the (2) aforementioned functions may be carried out. In the case of (1), the organic EL element of monolayer structure can be formed.

[0067] As an organic macromolecule which has at least one function chosen from the aforementioned electronic transportation function and the hole transportation function for example, the vinyl system polymer which has at least one sort of functional groups chosen as the principal chain or the side chain from the hole transportation functional group and the electronic transportation functional group, for example, polyphenylene vinylenes [ -- for example A polyphenylene vinylene, poly (2, 5-dimethoxy phenylenevinylene), independent or copolymer]; polyphenylenes (especially poly para-phenylene) [of the C6-12 arylene vinylene which may have substituents (C1-10 alkoxy group etc.), such as a poly naphthalene vinylene, -- for example Independent or copolymer] of a phenylene which may have substituents (C1-10 alkoxy group etc.), such as poly para-phenylene, Pori 2, and 5-dimethoxy PARAFENIREN; Poly C 1-20 alkyl thiophenes, such as poly thiophenes [poly (3-alkyl thiophene) Poly C 3-20 cycloalkyl thiophenes, such as poly (3-cyclohexyl thiophene) Poly () [ 3-] The poly fluorenes which may have substituents (C1-10 alkyl group), such as a thiophene, such as independent or a copolymer]; poly C 1-20 alkyl fluorene of C6-20 aryl thiophenes; Polly N-vinylcarbazole (PVK), (4-n-hexyl phenyl) Polly 4-N and N-diphenylamino styrene, poly (N-(p-diphenylamino) phenyl methacrylamide), Poly (N, N'-diphenyl-N, the N'-screw (3-methylphenyl) -1, the 1'-biphenyl -4, 4'-diamino methacrylamide) (PTPDMA), Polly 4- The vinyl system polymer which has at least one sort of functional groups chosen from the hole transportation functional group and the electronic transportation functional group as a principal chain or side chains, such as styrene; Poly C 1-4 alkyl phenylsilane [ , such as a poly methylphenyl silane, ]; (5-naphthyl - 1, 3, 4-OKISA diazole) Polymer; which has an aromatic-amine derivative in a side chain or a principal chain, or these copolymers are mentioned. These resins are independent, or you may use them, combining them two or more sorts. As a desirable target, the copolymer which contains Polly N-vinylcarbazole or N-vinylcarbazole as a principal component (50 % of the weight or more, preferably about 60 - 98 % of the weight), the polymer which has an aromatic-amine derivative in a side chain or a principal chain are desirable.

[0068] PVK is amorphous and excellent in thermal resistance (glass-transition-temperature Tg:224 degree C). although especially the polymerization degree of Above PVK is not restricted -- 100-1000 -- it is 200 to about 800 preferably

[0069] the case where a luminous layer is constituted from the above (I), or the compound and the aforementioned organic macromolecule of (II) -- the content of a formula (I) or the compound of (II) -- the aforementioned organic macromolecule 100 weight section -- receiving -- 0.01 - 10 weight section -- desirable -- 0.05 - 5 weight section -- it is 0.1 - 3 weight section grade still more preferably

[0070] In addition, you may make the luminous layer which consisted of a formula (I), or the compound and the aforementioned organic macromolecule of (II) contain the compound which has an electronic transportation function or a hole transportation function if needed.

[0071] as the compound which has an electronic transportation function -- OKISA diazole derivative [-- for example 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-buthylphenyl)- 1, 3, and 4-OKISA diazole (PBD) -- 2, 5-screw (1-naphthyl) - 1, 3, 4-OKISA diazole (BND), 1 and 3-screw [-- 5-(4-tert-buthylphenyl)- 1, 3, and 4-OKISA diazole] benzene (BPOB) -- 1, 3, and 5-tris [-- 5-(4-tert-buthylphenyl)- all [ 1, 3, and 4-OKISAJIA ] --] benzene (TPOB) -- 1, 3, and 5-tris [-- 5-(1-naphthyl)- 1, 3, and 4-OKISA diazole] -- OKISA diazole derivative]; diphenoquinone [which has the C6-20 aryl group which may have substituents, such as benzene (TNOB), -- for example 3, 5, 3', diphenoquinone;1 that may have substituents (C1-10 alkyl group etc.), such as 5'-tetrakis-tert-butyl diphenoquinone, 2, 3 and 4, 5-pen terphenyl -1, 3-cyclopentadiene (PPCP); Tris (8-quinolinolato) Quinolinic acid complexes, such as an aluminum (III) complex, a screw (benzo quinolinolato) beryllium complex, and a tris (10-



hydroxy BENZO [h] quinolilato) beryllium complex, are mentioned. Especially, PBD is desirable.

[0072] as the compound which has a hole transportation function -- N and N' - diphenyl-N and N' -- the - screw (3-methylphenyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' - diamine (TPD) -- N and N' - diphenyl-N and N' - the - screw (1-naphthyl) -1 and 1' -- the - biphenyl -4 and 4' - diamine (NPD) -- 1 and 1'-screw [(G 4-tolylamino) phenyl] cyclohexane, N, N, N', the N'-tetrapod (3-methylphenyl) -1, 3-diaminobenzene (PDA), 4, 4', a 4''-tris (3-methylphenyl phenylamino) triphenylamine (m-MTDATA), 4, 4', a 4'''-tris (1-naphthyl phenylamino) triphenylamine (1-TNATA), 4, 4', a 4'''-tris (2-naphthyl phenylamino) triphenylamine (2-TNATA), 4, 4', a 4'''-TORI (N-carbazolyl) triphenylamine (TCTA), Aromatic tertiary amine, such as 1, 3, and 5-tris [4-(3-methylphenyl phenylamino) phenyl] benzene (m-MTDAPB) and a triphenylamine; phthalocyanines are mentioned.

[0073] The compound which has the aforementioned electronic transportation function or a hole transportation function is independent, or you may use it, combining it two or more sorts.

[0074] the content of a compound which has an electron and/or a hole transportation function -- the binder (and/or, aforementioned organic macromolecule) 100 weight section -- receiving -- the 10 - 200 weight section -- desirable -- the 30 - 150 weight section -- it is a 50 - 130 weight section grade still more preferably

[0075] In addition, when the luminous layer does not possess one of functions among an electronic transportation function and a hole transportation function, or when raising each function, you may carry out the laminating of the layer which has the function by the conventional methods (for example, a vacuum deposition, the solution applying method, etc.). Even if these layers are low molecular weight compounds, they may be high molecular compounds.

[0076] Especially the thickness of each class which constitutes an organic layer is not restricted, but is about 15-300nm 10-500nm still more preferably especially 5-800nm preferably 1nm - 1 micrometer, respectively.

[0077] As an anode plate of an organic EL element, the transparent electrode (for example, indium-stannic-acid ghost (ITO) electrode) formed by the methods (vacuum deposition method etc.) of common use is used, and the small high conductivity metals (for example, magnesium, a lithium, aluminum, or silver etc.) of a work function are used as cathode. In using magnesium as cathode, in order to raise an adhesive property with the film for organic EL elements, you may carry out vapor codeposition to a little (for example, 1 - 10 % of the weight) silver.

[0078] Especially as the manufacture method of the organic electroluminescent element of this invention, it is not restricted but can manufacture by the method of common use. For example, the coat of the aforementioned transparent electrodes (ITO electrode etc.) is made to form on a transparent substrate, on this ITO electrode, it applies or casts by the methods (for example, the spin coating method, the cast method, etc.) of common use of the application liquid containing a formula (I) or the compound of (II) etc., and organic layers (luminous layer etc.) are formed. It can manufacture by making cathode form by the vacuum deposition etc. on this organic layer furthermore. Moreover, you may carry out the laminating of the layer which has electronic transportation and/or a hole transportation function as occasion demands on an anode plate or a luminous layer by the method of common use, such as vacuum evaporation and an application.

[0079] In addition, as a substrate, transparent substrates (for example, a macromolecule sheet or films, such as polyester, such as glass plates, such as a soda glass, an alkali free glass, and quartz glass, or a polysulfone, and polyether sulphone etc.) are mentioned to the grade which can penetrate luminescence from an emission center compound, for example. When producing a flexible organic EL element, a high polymer film is desirable.

[0080] Although especially the thickness of the organic whole (an organic layer, electrode, etc.) EL element is not restricted, it is 300nm - about 5 micrometers still more preferably 100nm - 8 micrometers preferably 50nm - 10 micrometers.

[0081] According to this invention, since the azepine compound of specific structure is used as an organic layer (especially luminous layer) of an organic EL element, luminescence wavelength is controllable. Furthermore, according to this invention, the aforementioned azepine compound can obtain the organic EL element excellent in the high endurance which shows high brightness, while luminescence of a long wavelength region (about 530-700nm : yellow - red) is comparatively possible, although azepine ring part grade has the non-planar structure.

[0082]

[Effect of the Invention] With the compound of this invention, since it has an azepine ring and the specific ring Z, light can be emitted by optical irradiation or operation of electric field. Therefore, it is useful as high-performance material, such as fluorescence material and display material. Since light can be emitted, especially the compound that emits light in an operation of electric field can control the luminescence wavelength of an organic EL element in a wide range wavelength region, while it is useful as an emission center compound of an organic EL element.

[0083]

[Example] this invention is not limited by these examples although this invention is explained more below at a detail based on an example.

[0084] In addition, the analytical method in an example is shown below.

[0085] <sup>1</sup>H-NMR spectrum and <sup>13</sup>C-NMR spectrum were measured with the Varian Unity-plus 300NMR spectrometer among JU terrorism chloroform or JU terrorism dimethyl sulfoxide, using a tetramethylsilane as an internal standard. The mass spectrum was measured using GCMS-QP5000 spectrometer (Shimadzu Corp. make). the melting point -- an amendment -- it measured with the melting point equipment made from Yamamoto (MP-21) without things Elemental analysis was measured by CHN MT-3 made from Yanaco recorder. Moreover, the Wako gel C-300 (silica gel) was used for the column chromatography.

[0086] In chloroform, UV / visible spectrum, and the fluorescence spectrum made it dissolve at a rate of 1.5x10<sup>-5</sup> mol/L, and measured the azepine compound obtained in the example and the synthetic example using U-2010 spectrometer (made in Hitachi), and the F-4500 fluorescence spectrometer (made in Hitachi), respectively.

[0087] In addition, the product made from Japanese Soda was used for diamino MAREO nitril as a start raw material. 1-dimethylamino butane -1, 3-dione, and 3-acetyl OKISASHIKUROPENTA-2-ON used the Daicel Chemical Industries, Ltd. make. Commercial elegance was used for reagents other than this, without refining.

[0088] Among synthetic example 1 benzene 50mL, as the 10mm mol of diamino MAREO nitril, and diketones, Dean-Stark trap was flowed back in the flask which it had for 3 hours in 1-phenyl butane -1, the 10mm mol of 3-dione, and the mixture of 30mg of oxalic acid, and the generated water was removed. Mixture was cooled to the room temperature and benzene was removed under reduced pressure. The residue was washed with water and filtered. Precipitate was isolated with the silica gel column chromatography using chloroform as an eluate, recrystallization refined, and N-(4-phenyl-4-oxo-2-butene-2-IRU) diamino MAREO nitril (3b) was obtained at 82% of yield. An analysis result is shown below.

[0089] Melting point (decomposition): 146-148 degree-CNMRdeltaH(CDCI3):12.26 (1H, broad, NH), 7.83 (2H, d, phenyl proton), 7.47 (3H, m, phenyl proton), 5.95 (1H, s, 6-H), 5.23 (2H, broad, NH2), 2.07 (3H, s, CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 66.65 4.79 22.21 actual measurements 65.94 4.74 As example of 23.13 mass-spectrum m/e(M+):252 composition 2 diketones N-(4-ethoxy-4-oxo-2-butene-2-IRU) diamino MAREO nitril (3c) was obtained at 58% of yield like the synthetic example 1 except using 1-ethoxy butane -1 and 3-dione. An analysis result is shown below.

[0090] Melting point (decomposition): 154-155 degree-CNMRdeltaH(CDCI3):9.45 (1H, s, NH), 4.91 (1H, broad, 6-H), 4.68 (2H, broad, NH2), 4.13 (2H, q, J= 7.2, CH2), 2.06 (3H, s, CH3), 1.28 (3H, t, J= 7.2, CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 54.54 5.49 25.44 actual measurements 54.33 5.57 As example of 25.46 mass-spectrum m/e(M+):220 composition 3 diketones N-(4-dimethylamino-4-oxo-2-butene-2-IRU) diaminomaleonitrile (3d) was obtained at 83% of yield like the synthetic example 1 except using 1-dimethylamino butane -1 and 3-dione. An analysis result is shown below.

[0091] Melting point (decomposition) : 149-151 degree-CNMRdeltaH(d6-DMSO):10.34 (1H, s, NH), 7.40 (2H, s, NH2), 5.17 (1H, s, 6-H), 2.96 (3H, broad, NMe), 2.83 (3H, broad, NMe), 1.89(3H, s, CH3);(CDCI3):3.55 (2H, s, NH2), 3.00 (3H, s, NMe), 2.93 (3H, s, NMe), 2.29 (3H, s, CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 54.78 5.98 31.94 actual measurements 54.66 5.96 As example of 31.92 mass-spectrum m/e(M+):219 composition 4 diketones N-[1-(2-oxo oxacyclopentane-3-ylidene) ethyl] diaminomaleonitrile (3e) was obtained at 75% of yield like the synthetic example 1 except using 3-acetyl OKISASHIKUROPENTA-2-ON. An analysis result is shown below.

[0092] Melting point (decomposition) : 147-148 degree-CNMRdeltaH(CDCI3):8.97 (1H, s, NH), 4.79 (2H, broad, NH2) 4.39 (2H, t, J= 7.8, OCH2), 2.91 (2H, t, J= 7.8, CH2) 2.08(3H, d, J= 0.9, CH3);(d6-DMSO):8.50 (1H, s, NH), 7.59 (2H, s, NH2), 4.26 (2H, t, J= 7.8, OCH2), 2.83 (2H, t, J= 7.8, CH2), 1.90 (3H, s, CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 55.04 4.62 25.68 actual measurements 54.80 4.64 1-methyl butane -1 and 3-dione 50 millimole and the mixture of 2.6g of phosphorus pentaoxides were flowed back in the flask as diaminomaleonitrile 50 millimole and diketones for 6 hours among example of 25.69 mass-spectrum m/e (M+):218 composition 5 ethanol 200mL. Mixture was cooled to the room temperature and ethanol was evaporated to 40mL(s). The separated precipitate was filtered, and it dried, and isolated with the silica gel column chromatography using chloroform as an eluate, recrystallization refined, and 2, 3-dicyano -5, 7-dimethyl-6H-1, and 4-diazepine (4a) was obtained. An analysis result is shown below.

[0093] Melting point (decomposition) : 2.30 (6H, s, 2CH3) 199-200 degree-CNMRdeltaH(CDCI3):4.27 (1H, broad, CH2), 1.85 (1H, broad, CH2)

Mass-spectrum m/e(M+): As example of 172 composition 6 diketones, 2, 3-dicyano-7-methyl-5-phenyl-6H-1, and 4-diazepine (4b) was obtained like the synthetic example 5 except using 1-phenyl butane -1 and 3-dione. An



analysis result is shown below.

[0094] Melting point (decomposition): 126–127 degree–CNMRdeltaH(CDCI3):8.01 (2H, d, J= 8.2, phenyl protons), 7.62 (1H, m, phenyl proton), 7.56 (2H, m, phenyl proton), 5.06 (1H, d, J= 10, CH2), 2.22 (3H, s, CH3), 1.87 (1H, d, J=10, CH2)

Mass-spectrum m/e(M+): Among example of 234 composition 7 benzene 50mL, Dean-Stark trap was flowed back in the flask which it had for 6 hours in compound 3b (five millimole) of the synthetic example 1, 4-diethylamino benzaldehyde 5 millimole, and the mixture of several drops of piperidines, and the generated water was removed. Mixture was cooled to the room temperature and the precipitate which evaporated and separated benzene was filtered. The silica gel column chromatography using chloroform as an eluate refined the product, and 2, 3-dicyano-5-hydroxy-5-phenyl-7-methyl-6-[(4-dimethylamino phenyl )methylidyne]-4H-1, and 4-diazepine (5b) was obtained at 12% of yield. An analysis result is shown below.

[0095] Melting point (decomposition) : 180–183 degree–CNMRdeltaH-(CDCI3):13.92 (1H, s, NH), 8.39 (1H, s, OH) 8.07 (2H, broad, phenyl protons), 7.97 (2H, d, J= 7, phenyl protons), 7.51 (3H, m, J= 7, phenyl protons), 6.74 (2H, d, J= 9, phenyl protons), 6.09 (1H, s, CH), 3.49 (4H, q, J= 7.2, CH2), 2.54 (3H, s, CH3), 1.25 (6H, t, J= 7.2, CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 72.97 6.12 17.02 actual measurements 72.47 6.41 It replaces with 3b of the example 1 of example of 16.59 mass-spectrum m/e(M+):411 composition 8 composition. 2, 3-dicyano-5-hydroxy-5-ethoxy-7-methyl-6-[(4-dimethylamino phenyl )methylidyne]-4H-1, and 4-diazepine (5c) was obtained at 23% of yield like the synthetic example 7 except using compound 3c of the synthetic example 2. An analysis result is shown below.

[0096] Melting point (decomposition) : 164–166 degree–CNMRdeltaH(CDCI3):11.97 (1H, s, NH), 8.33 (1H, s, OH) 7.90 (2H, d, J= 9.0, phenyl protons), 6.69 (2H, d, J= 9.0, phenyl protons), 4.97 (1H, s, CH), 4.25 (2H, q, J= 7.2, CH2), 3.46 (4H, q, J= 7.2, 2CH2), 2.38 (3H, s, CH3), 1.32 (3H, t, J= 7.2, CH3), 1.23 (6H, t, J= 7.2, 2CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 66.47 6.64 18.46 actual measurements 66.43 6.54 It replaces with 3b of the example 1 of 17.91 mass-spectrum m/e(M+):379 example 1 composition. 2, 3-dicyano-5-hydroxy-5-dimethylamino-7-methyl-6-[(4-dimethylamino phenyl )methylidyne]-4H-1, and 4-diazepine (5d) was obtained at 25% of yield like the synthetic example 7 except using 3d of compounds of the synthetic example 3. An analysis result is shown below.

[0097] Melting point (decomposition) : 155–158 degree–CNMRdeltaH(CDCI3):13.39 (1H, s, NH), 8.31 (1H, s, OH) 7.95 (2H, broad, phenyl protons), 6.67 (2H, d, J= 7.8, phenyl protons), 5.17 (1H, s, CH), 3.44 (4H, q, J= 7.2, CH2), 3.06 (6H, s, NCH3), 2.39 (3H, s, CH3), 1.22 (6H, t, J= 7.2, CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 66.64 6.92 22.21 actual measurements 66.52 6.97 It replaces with compound 3b of the example 7 of 22.21 mass-spectrum m/e(M+):378 example 2 composition. 2, 3-dicyano-4a-hydroxy-9-methyl-8-(4-diethylaminophenyl)-4H, 6H, 7H-OKISA cyclo [2 and 3-hexano e]-1, and 4-diazepine (5e) was obtained at 40% of yield like the synthetic example 7 except using compound 3e of the synthetic example 4. An analysis result is shown below.

[0098] Melting point (decomposition) : 184–185 degree–CNMRdeltaH(CDCI3):11.63 (1H, s, NH), 8.31 (1H, s, OH) 7.91 (2H, broad, phenyl protons), 6.72 (2H, d, J= 8, phenyl protons) 4.41 (2H, t, CH2), 3.44 (4H, q, J= 7, CH2) 3.00 (2H, t, CH2), 2.43 (3H, s, CH3) 1.22(6H, t, J= 7, CH3);deltac(CDCI3):172.9 (7-C), 160.5 (2'-C), 151.7 (4'-C), 146.5 (3-C), 122.2 (1'-C), 117.1 (CN), 114.7,113.5,112.3 (2-, 6-, and olefinic-C), 111.5 (3'-C), 98.4 (5'-C), 65.4 (OCH2), 44.7 (NCH2), 26.3 (OCH2CH2), 17.8 (7-Me), 12.6 (NCH2Me)

elemental analysis [ ] -- among example of 18.28 mass-spectrum m/e(M+):377 composition 9 benzene 50mL, Dean-Stark trap was flowed back in the flask which it had for 6 hours in compound 4a (five millimole) of the synthetic example 5, 4-diethylamino benzaldehyde 5 millimole, and the mixture of several drops of piperidines, and the water to generate was removed C (%) H (%) N (%) theoretical value 66.82 6.14 18.56 actual measurements 66.42 6.33 Mixture was cooled to the room temperature and the precipitate which evaporated and separated benzene was filtered. The silica gel column chromatography using chloroform as an eluate refined the product, and 2, 3-dicyano-5-methyl-7-[2-(4-dimethylamino phenyl) ethenyl]-6H-1, and 4-diazepine (6a) was obtained at 50% of yield. An analysis result is shown below.

[0099] Melting point (decomposition) : >300 degree–CNMRdeltaH(CDCI3):7.45 (2H, d, J= 8.7, phenyl protons), 7.44 (1H, d, J= 15.9, CH) 6.68 (2H, d, J= 8.7, phenyl protons), 6.67 (1H, d, J= 15.9, CH), 4.57 (1H, broad, CH2), 3.43 (4H, q, J= 7.2, 2CH2), 1.83 (1H, broad, CH2), 1.59 (3H, s, CH3), 1.21 (6H, t, J= 7.2, 2CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 72.48 6.39 21.13 actual measurements 72.63 6.40 It replaces with 4a of the example 5 of example of 20.41 mass-spectrum m/e(M+):331 composition 10 composition. 2, 3-dicyano-5-phenyl-7-[2-(4-dimethylamino phenyl) ethenyl]-6H-1, and 4-diazepine (6b) was obtained at 33% of yield like the synthetic example 9 except using compound 4b of the synthetic example 6. An analysis result is

shown below.

[0100] Melting point (decomposition) : 198–200 degree–CNMRdeltaH(CDCI3):7.99 (2H, d, J= 8.1, phenyl protons), 7.50 (3H, m, phenyl protons) 7.50 (1H, d, J= 15.9, CH), 7.36 (2H, d, J= 8.7, phenyl protons), 6.61 (2H, d, J= 8.7, phenyl protons), 6.58 (1H, d, J= 15.9, CH), 5.30 (1H, broad, CH2), 3.40 (4H, q, J= 7.2, 2CH2), 1.95 (1H, broad, CH2), 1.19 (6H, t, J= 7.2, 2CH3)

Elemental analysis C (%) H (%) N (%) theoretical value 76.31 5.89 17.80 actual measurements 75.78 6.04 The result of the absorption spectrum of the compound obtained 17.27 mass-spectrum m/e(M+):393 and a fluorescence spectrum is shown in Table 1. In addition, in Table 1, the number of a compound shows the compound number obtained in each example and the synthetic example. In addition, in front Naka and lambdamax, the absorbancy index in absorption-maximum lambdamax and Fmax show [ absorption-maximum wavelength and epsilon max ] the maximum-wave length of fluorescence.

[0101]

[Table 1]

表 1

	$\lambda$ max (nm)	$\epsilon$ max	F max (nm)	蛍光強度 (相対強度)	ストークシフト (nm)
5 b	529	41, 000	582	1420 (4. 1)	53
5 c	500	45, 500	543	600 (1. 7)	43
5 d	502	34, 200	543	350 (1. 0)	41
5 e	510	37, 400	554	730 (2. 1)	44
6 a	493	42, 400	591	1600 (4. 6)	98
6 b	511	35, 500	632	800 (2. 3)	111

[0102] It has an absorbancy index with any big compound so that clearly from Table 1. And with the compound which has a basis with rotation flexibility small as R2 set (the dimethylamino machine of 5d of compounds, phenyl group of Compounds 5b and 6b), an absorbancy index is small compared with other compounds.

[0103] Moreover, in a fluorescence spectrum, with the compound of a formula (II), since it is easy to form conjugated system in spite of showing absorption in a short wavelength region from the compound of a formula (I), fluorescence is emitted in the long wavelength region of yellow – orange. Especially, in the compound of a formula (II), when R2 is a phenyl group, the fluorescence of a long wavelength region is emitted most.

[0104] It is obtained in an example 3 and the four examples 1 and 2, and the \*\*\*\* compounds 5d–5e (respectively 1.1mg) were dissolved in 1 and 2–dichloroethane 50mL, respectively. Add 1 and 2–dichloroethane 5mL to this solution 15mL, and at a rate shown in Table 1 further N and N' – diphenyl–N and N' -- the – screw (3–methylphenyl) –1 and 1' -- the – biphenyl –4 and 4' -- with – diamine (TPD) 2–(4–biphenyl)–5–(4–tert–buthylphenyl)– 1, 3, and 4–OKISA diazole (PBD) and the polymethylmethacrylate (PMMA) as a binder were added, and the application solution was obtained

[0105]

[Table 2]

表 2

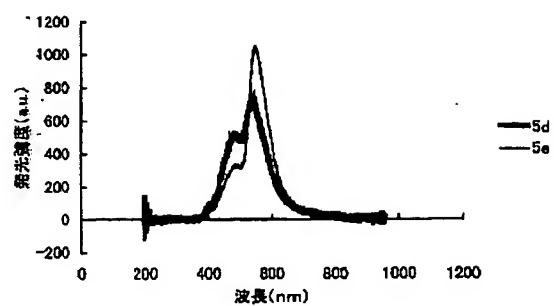
	実施例 3	実施例 4
TPD (mg)	49. 4	50. 6
PBD (mg)	99. 6	100. 6
PMMA (mg)	150. 4	150. 4

[0106] On the other hand, an indium–tin–oxide (ITO) coat is made to form on a glass substrate, it was carried out by 1000rpm, spin coat film production of the aforementioned application liquid was carried out on the conditions for 10 seconds by 2000rpm for 10 seconds, and the luminous layer of about 0.1 micrometers of thickness was made to form. Subsequently, on the aforementioned luminous layer, the aluminum/Li electrode (the product made from High grade Chemistry, 0.78 % of the weight of Li contents) with a thickness of 200nm was produced by the vacuum deposition method, and organic electroluminescent element was obtained.

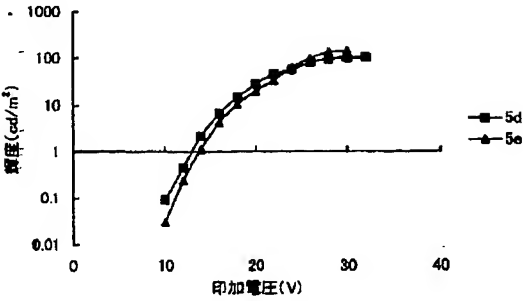
[0107] The ITO electrode of the obtained organic electroluminescent element is used as an anode plate, an aluminum/Li electrode is used as cathode, and voltage was impressed and was made to emit light between two electrodes in the atmosphere. The emission spectrum of voltage 22V was measured. This emission spectrum is shown in drawing 1 . Moreover, the graph of the luminescence brightness to applied voltage is shown in drawing 2 .

[Translation done.]

-  
-  
-



[Translation done.]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-145869

(P2002-145869A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 7 D 243/08	5 0 1	C 0 7 D 243/08	5 0 1 3 K 0 0 7
491/048		491/048	
C 0 9 K 11/06	6 5 0	C 0 9 K 11/06	6 5 0
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-339088(P2000-339088)

(22) 出願日 平成12年11月7日 (2000.11.7)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 松岡 賢

奈良県天理市遠田町392

(72) 発明者 白井 和子

大阪府堺市出島海岸通り2丁目1-17

(72) 発明者 北口 透

神奈川県横浜市戸塚区平戸3丁目20番1-401

(74) 代理人 100090686

弁理士 飯田 充生

最終頁に続く

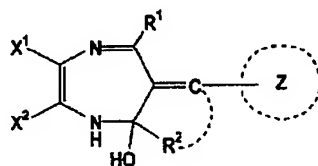
(54) 【発明の名称】 アゼピン化合物

(57) 【要約】

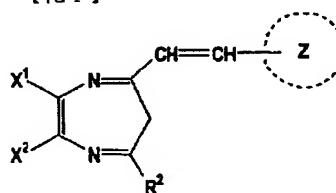
【課題】 機能性材料として有用な化合物及びその製造方法、ならびにそれを用いた有機EL素子を提供する。\*

\* 【解決手段】 光照射又は電場の作用により発光又は変色可能な化合物は、下記式(I)又は(II)で表される。

【化1】



(I)



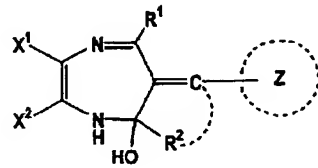
(II)

(式中、X¹及びX²は、同一又は異なって、電子吸引性基を示し、R¹は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示し、R²はアミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あるいは式(I)において、R²は環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環

を形成する。環Zは置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す) そのため、前記化合物を含む有機層を一对の電極間に介在させることにより有機EL素子を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記式(I)又は(II)で表わされるアゼビ \*



(I)

(式中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、同一又は異なって、電子吸引性基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示し、R<sup>2</sup>はアミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あるいは式(I)において、R<sup>2</sup>は環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環を形成する。環Zは置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す)

【請求項2】 X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>のうち、少なくとも一方がシアノ基である請求項1記載のアゼビン化合物。

【請求項3】 R<sup>2</sup>が、N-モノ又はジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ基である請求項1記載のアゼビン化合物。 20

【請求項4】 R<sup>2</sup>が、環Zに隣接する炭素原子と結合して、4～8員環の複素環を形成する請求項1記載のアゼビン化合物。

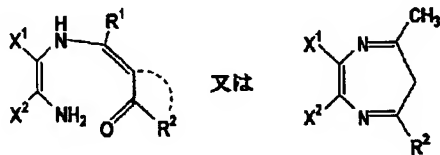
【請求項5】 環Zの炭化水素環又は複素環が、芳香族性環である請求項1記載のアゼビン化合物。

【請求項6】 光照射により蛍光を発光可能である請求項1記載のアゼビン化合物。

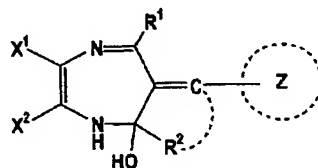
【請求項7】 電場の作用により発光可能である請求項1記載のアゼビン化合物。 30

【請求項8】 下記式(I<sub>a</sub>)又は(II<sub>a</sub>)で表される化合物と、

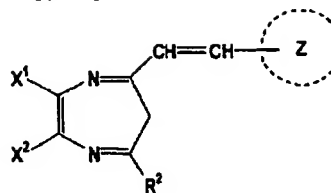
【化2】

(I<sub>a</sub>)(II<sub>a</sub>)

※40



(I)



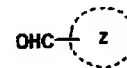
(II)

\*ン化合物。

【化1】

※ (式中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、同一又は異なって、電子吸引性基を示す。R<sup>1</sup>は、水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示す。R<sup>2</sup>は、アミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あるいは式(I<sub>a</sub>)において、R<sup>2</sup>は、R<sup>2</sup>に対してβ位の炭素原子と互いに結合して環を形成する) 下記式(III)

【化3】



(III)

(式中、環Zは、置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す) で表される化合物とを反応させて、下記式(I)又は(II)で表されるアゼビン化合物を製造する方法。

【化4】

(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及び環Zは前記に同じ)

【請求項9】 一対の電極間に有機層を有する有機エレ 50

クトロルミネッセンス素子であって、前記有機層が請求項1記載の式(I)又は(II)で表される化合物を含む有機

エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項10】 有機層が、式(I)又は(II)で表される化合物で構成された発光層を有する請求項9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項11】 有機層が、(1)電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1種の機能を有する発光層で形成された単層構造、又は(2)電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1種の機能を有する層と発光層とで構成された積層構造を有する請求項9記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

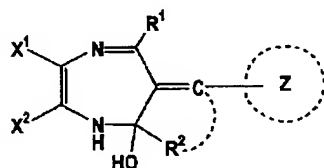
【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機能性材料（特に有機エレクトロルミネッセンス素子用材料）として有用な新規なアゼピン化合物及びその製造方法、ならびにそれを用いた有機エレクトロルミネッセンス素子に関する。

【0002】

【従来の技術】蛍光色素としては、平面構造を有し、剛直な $\pi$ 共役系を有する化合物（例えば、スチルベン、クマリン、ナフタルイミド、ペリレン、ローダミンなど）などが知られている。一方、蛍光色素として、ピラジン環を有する化合物（例えば、スチリルピラジン、2,5-ビス（ジアルキルアミノ）-3,6-ジシアノピラジン、ピラジノヘテロ環化合物、ピラジノフタロシアニンなど）なども知られている。これらの色素は、光照射により蛍光を発するだけでなく、光吸収（色、多色性など）、光導電性、熱や光による可逆変化（サーモクロミズム、フォトクロミズムなど）などの機能を有するため、機能性材料として種々の分野（蛍光材料、調光材料、光記録材料など）で利用されている。特に、電場の作用により発光する色素は、フルカラー化が所望される有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機EL素子という場合がある）の発光中心化合物として有用である。

【0003】従来、有機エレクトロルミネッセンス素子は、電子輸送機能、ホール輸送機能、そして発光中心機\*



(I)

【0010】（式中、 $X^1$ 及び $X^2$ は、同一又は異なって、電子吸引性基を示し、 $R^1$ は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示し、 $R^2$ はアミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あ

\*能を有する化合物によって構成されている。その構造としては、1つの層が上記機能を全て備えた単層タイプ、異なる層が各機能を備えている多層タイプなどが報告されている。その発光原理は、一对の電極から注入された電子とホールが発光層内で再結合して励起子を生成し、それが発光層を構成する発光中心化合物を励起することに基づくと考えられている。

【0004】このような有機EL素子では、発光層を構成する発光中心化合物を適宜選択することによって発光色を選択できる。例えば、特開平8-73443号公報には、フェニル基を有するピラジン基が二価の芳香族基に結合したピラジン二量体が開示されており、有機層に前記ピラジン誘導体を含む有機EL素子が開示されている。しかし、前記ピラジン二量体の発光色は比較的波長の短い青色発光である。従って、発光波長が制限され、用途が大きく制限される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、光照射又は電場の作用により発光可能であり、有機EL素子用材料などの機能性材料として有用な化合物、その製造方法及びそれを用いた有機EL素子を提供することにある。

【0006】本発明の他の目的は、発光波長をコントロールできるとともに、長波長域の発光（例えば、黄色～赤色域の発光）も可能な化合物及びそれを用いた有機EL素子を提供することにある。

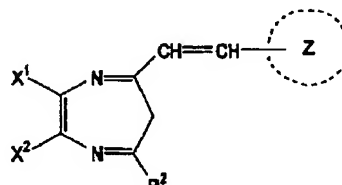
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を達成するため鋭意検討の結果、アゼピン環に炭素-炭素二重結合を介して特定の環が結合した化合物では、光照射又は電場の作用により発光し、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料などの機能性材料として有用であることを見だし、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明のアゼピン化合物は、下記式(I)又は(II)で表される。

【0009】

【化5】



(II)

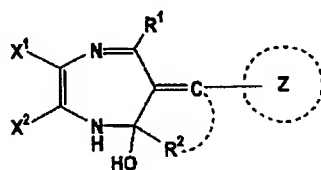
るいは式(I)において、 $R^1$ は環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環を形成する。環Zは置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す)



X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>のうち、少なくとも一方はシアノ基であってもよい。R<sup>1</sup>は、N-モノ又はジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ基であってもよい。R<sup>2</sup>は、環Zに隣接する炭素原子と結合して、4～8員環の複素環を形成してもよい。環Zの炭化水素環又は複素環は、芳香族性環であってもよい。このようなアゼビン化合物は、光照射又は電場の作用により発光可能である。

【0011】本発明には、前記化合物(I)又は(II)を製造する方法も含まれる。

【0012】また、本発明には、一対の電極間に、前記化合物(I)又は(II)で表される化合物を含む有機層（発光層）を有する有機エレクトロルミネッセンス素子も含ま\*



(I)

【0015】(式中、X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、同一又は異なって、電子吸引性基を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はアルコキシ基を示し、R<sup>2</sup>はアミノ基又はN-置換アミノ基を示すか、あるいは式(I)において、R<sup>2</sup>は環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環を形成する。環Zは置換基を有していてもよい炭化水素環又は置換基を有していてもよい複素環を示す)

X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>で表される電子吸引性基としては、シアノ基、カルボニル基などが挙げられる。電子吸引性基としては、シアノ基が好ましい。X<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>は、通常、少なくとも一方がシアノ基であり、双方がシアノ基であるのが好ましい。このようなX<sup>1</sup>及びX<sup>2</sup>を有するアゼビン環は、分子内電荷移動のアクセプターとして機能するようである。

【0016】R<sup>1</sup>で表されるアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、オクチル基などのC<sub>1-20</sub>アルキル基（例えば、C<sub>1-10</sub>アルキル基、好ましくはC<sub>1-6</sub>アルキル基、さらに好ましくはC<sub>1-4</sub>アルキル基、特にメチル基又はエチル基）；アリール基としては、フェニル、ナフチル、ピフェニル基などのC<sub>6-20</sub>アリール基（好ましくはC<sub>6-18</sub>アリール基、さらに好ましくはC<sub>6-14</sub>アリール基、特にフェニル基）；アラルキル基としては、ベンジル、フェネチル基などのC<sub>7-20</sub>アラルキル基（例えばC<sub>6-12</sub>アリール-C<sub>1-8</sub>アルキル基、好ましくはC<sub>6-12</sub>アリール-C<sub>1-6</sub>アルキル基、特にベンジル基）；アルコキシ基としては、メトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、t-ブトキシ基などのC<sub>1-20</sub>アルコキシ基（好ましくはC<sub>1-10</sub>アルコキシ基、さ

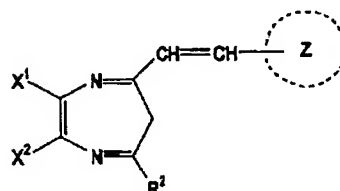
\*れる。この有機EL素子の有機層は、(1)電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1種の機能を有する発光層で形成された単層構造、又は(2)電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1種の機能を有する層と発光層とで構成された積層構造であってもよい。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明のアゼビン化合物は、下記式(I)又は(II)で表される。

【0014】

【化6】



(II)

らに好ましくはC<sub>1-6</sub>アルコキシ基）が挙げられる。

【0017】R<sup>2</sup>で表されるN-置換アミノ基としては、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、プロピルアミノ、ブチルアミノ、ジブチルアミノ基などのモノ又はジC<sub>1-8</sub>アルキルアミノ基（好ましくはモノ又はジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ基、さらに好ましくはモノ又はジC<sub>1-3</sub>アルキルアミノ基、特にジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ基）などが挙げられる。

【0018】式(I)の化合物において、R<sup>2</sup>は、環Zに隣接する炭素原子と互いに結合して環を形成していてもよい。このような環には、4員環以上（例えば、4～8員環、好ましくは5～7員環、さらに好ましくは5又は6員環）の炭化水素環又は複素環が含まれる。前記炭化水素環及び複素環は、芳香族性環であってもよいが、通常、非芳香族性環である。

【0019】炭化水素環としては、シクロブテン環、シクロペンテン環、シクロヘキセン環、シクロオクテン環などの4～8員の不飽和脂肪族炭化水素環（好ましくは5又は6員の不飽和脂肪族炭化水素環）；ベンゼン環、ナフタレン環などの芳香族炭化水素環又はその一部が水素添加された炭化水素環などが挙げられる。また、複素環としては、環Zの項で後述する複素環（窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環）のうち、少なくとも1つの不飽和結合を有する複素環が挙げられる。

【0020】例えば、ヘテロ原子として窒素原子を有する複素環としては、ピロリン環、ピロール環、イミダゾリン環、ピリジン環などの5員又は6員の単環式複素環、インドリン環などの5又は6員の複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられ、ヘテロ原子と

して酸素原子を有する複素環としては、フラン環、ピラン環、オキサシクロヘキセン環、4H-1,3-ジオキシン環などの5員又は6員の単環式複素環、クロマン環、イソベンゾフラン環などの5又は6員の複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられる。また、ヘテロ原子として硫黄原子を有する複素環としては、2H-チオフェン環などの5員又は6員の単環式複素環、チアントレン環などの5員又は6員の複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられる。さらに、異種のヘテロ原子を有する複素環としては、オキサ

10 ソリン環、イソオキサゾール環などの5員又は6員単環式複素環、フェノキサチン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられる。また、これらの環の一部が水素添加した複素環も含まれる。好ましい環としては、ヘテロ原子として酸素原子を有する複素環（特に、5員又は6員の単環式複素環）などが挙げられる。なお、前記複素環は、式(I)の化合物において、通常、ヒドロキシル基が結合した炭素原子に隣接する位置にヘテロ原子を有している。

【0021】環Zで表される炭化水素環は、非芳香族性炭化水素環（例えば、シクロヘキサン、シクロオクタン環などの $C_{3-12}$ シクロアルカン環、シクロヘキセン環などの $C_{3-12}$ シクロアルケン環）であってもよいが、通常、芳香族性炭化水素環である。芳香族性炭化水素環としては、少なくともベンゼン環を有していればよく、ベンゼン環、縮合多環式芳香族性炭化水素環（ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ファナレン環など）などが挙げられる。好ましい炭化水素環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナレン環などが挙げられる。

【0022】Zで表される複素環には、窒素原子、酸素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環が含まれ、単環式複素環に限らず、複数の複素環が縮合した縮合複素環、複素環と炭化水素環（非芳香族性炭化水素環又は芳香族性炭化水素環）とが縮合（オルソ縮合、オルソアンドペリ縮合など）した縮合複素環であってもよい。複素環は非芳香族性であってもよいが、通常、芳香族性である。

【0023】ヘテロ原子として窒素原子を有する複素環としては、ピロール環、イミダゾール環、ピリジン環、ピラジン環などの5員又は6員単環式複素環、インドリン環、キノリン環、イソキノリン環、キナゾリン環、カルバゾール環、フェナントリジン環、アクリジン環、フェナジン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが例示でき、ヘテロ原子として酸素原子を有する複素環としては、フラン環などの5員又は6員単環式複素環、イソベンゾフラン環、クロメン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが例示できる。ヘテロ原子として硫黄原子を有する複素環には、チオフェン環などの5員又は6員単

環式複素環、チアントレン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが含まれる。また、異種のヘテロ原子を有する複素環としては、モルホリン環、イソチアゾール環、イソオキサゾール環などの5員又は6員単環式複素環、フェノキサチン環などの5員又は6員複素環が炭化水素環に縮合した縮合複素環などが挙げられる。

【0024】好ましい複素環には、芳香族性複素環、例えば、ヘテロ原子として窒素原子を有する5員又は6員複素環（ピロール環、ピリジン環など）、ヘテロ原子として少なくとも窒素原子を有する5員又は6員複素環と芳香族炭化水素環（特にベンゼン環又はナフタレン環）とが縮合した芳香族性複素環（カルバゾール環など）などが含まれる。

【0025】なお、環Zは隣接するC=C結合と共役系を形成するため、通常、芳香族環に結合手を有している。また、多環式環において、芳香族環に結合手を有していれば、他の環は非芳香族性環又は芳香族性環のいずれであってもよく、環の一部（非共役部位の一部）が水素添加されていてもよい。環の一部が水素添加された炭化水素環としては、1,2-ジヒドロナフタレン環などの水素添加ナフタレン環、2,3-ジヒドロフェナレン環、2,3,3a,4,5,6-ヘキサヒドロフェナレン環などの水素添加ナフタレン環などが挙げられる。また、環の一部が水素添加された複素環としては、ユロリジン環、9-ホルミルユロリジン環などが挙げられる。

【0026】環Zは、種々の置換基、例えば、メチル、エチル基などの $C_{1-6}$ アルキル基； $C_{3-10}$ シクロアルキル基；フェニル基などの $C_{6-10}$ アリール基；ベンジル、ジフェニルメチル基などの $C_{6-12}$ アリール- $C_{1-4}$ アルキル基；ハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子）；ヒドロキシル基；メトキシ、エトキシ基などの $C_{1-6}$ アルコキシ基；ヒドロキシメチル基などのヒドロキシ $C_{1-6}$ アルキル基；カルボニル基；カルボキシ基； $C_{1-6}$ アルコキシカルボニル基； $C_{1-6}$ アルキル-カルボニル基； $C_{6-12}$ アリール-カルボニル基；アセチルオキシ基などの $C_{1-6}$ アシルオキシ基；シアノ基；アミノ基；N-置換アミノ基（メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジェチルアミノ基、メチルエチルアミノ基などのモノ又はジ $C_{1-6}$ アルキルアミノ基、フェニルアミノ基などのモノ又はジ $C_{6-10}$ アリールアミノ基、アセトアミド基などの $C_{1-6}$ アシルアミノ基など）；ニトロ基；スルホニル基などを有していてもよい。

【0027】好ましい置換基には、例えば、 $C_{1-6}$ アルキル基、 $C_{6-12}$ アリール基、ヒドロキシル基、 $C_{1-6}$ アルコキシ基、アミノ基、モノ又はジ $C_{1-6}$ アルキルアミノ基、モノ又はジ $C_{6-10}$ アリールアミノ基、 $C_{1-6}$ アシルオキシ基、 $C_{1-6}$ アシルアミノ基などが含まれる。置換基としては、電子供与性の置換基（アミノ基、N-置換アミノ基など）が好ましいようである。

【0028】なお、炭化水素環や複素環に対する置換基の位置は、特に制限されず、例えば、ベンゼン環に対しては、*o*-、*m*-又は*p*-のいずれであってもよく、通常、*o*-及び/又は*p*-位である。また、前記炭化水素環及び複素環は、複数の置換基を有していてもよい。

【0029】このような置換基を有する炭化水素環としては、例えば、置換基を有するベンゼン環（例えば、ヒドロキシル基、 $C_{1-4}$ アルコキシ基、アミノ基及びモノ又はジ $C_{1-4}$ アルキル置換アミノ基から選択された少なくとも1種の置換基で置換されたベンゼン環など）が挙げられる。また、置換基を有する複素環としては、ヘテロ原子（窒素原子など）に $C_{1-4}$ アルキル基が置換したN-置換複素環（例えば、N- $C_{1-4}$ アルキル基などが置換したカルバゾール環など）が挙げられる。

【0030】式(I)又は(II)において、置換基の組み合わせとしては、下記の組み合わせが例示できる。

【0031】 $X^1$ : シアノ基

$X^2$ : シアノ基

$R^1$ :  $C_{1-4}$ アルキル基又は $C_{6-12}$ アリール基

$R^2$ : アミノ基又はN-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ基、あるいは式(I)の化合物の場合、環Zの隣接炭素原子とで構成された複素環（酸素原子をヘテロ原子として含む5又は6員の単環式複素環）

Z: 置換基（ヒドロキシル基、 $C_{1-4}$ アルコキシ基、アミノ基及びN-置換アミノ基から選択された少なくとも1種）を有する芳香族性環（ベンゼン環、縮合炭化水素環などの $C_{6-12}$ アリール環、又は複素環と芳香族炭化水素環とが縮合した縮合複素環など）又はその環の非共役部位の一部が水素添加された環。

【0032】式(I)で表される代表的な化合物としては、環Zが置換基を有していてもよいベンゼン環である化合物〔例えば、2, 3-ジシアノ-5-アミノ-5-ヒドロキシ-6-フェニルメチリデン-7-メチル-4H-1, 4-ジアゼピン; 2, 3-ジシアノ-5-アミノ-5-ヒドロキシ-6-(4-メトキシフェニルメチリデン)-7-メチル-4H-1, 4-ジアゼピンなどの2, 3-ジシアノ-5-アミノ-5-ヒドロキシ-6-(4- $C_{1-4}$ アルコキシフェニルメチリデン)-7-メチル-4H-1, 4-ジアゼピン; 2, 3-ジシアノ-5-アミノ-5-ヒドロキシ-6-(4-ジメチルアミノフェニルメチリデン)-7-メチル-4H-1, 4-ジアゼピンなどの2, 3-ジシアノ-5-アミノ-5-ヒドロキシ-6-(4-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノフェニルメチリデン)-7-メチル-4H-1, 4-ジアゼピン; これらの化合物において、5位のアミノ基がN-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ基である化合物など〕、前記化合物において、環Zが縮合炭化水素環又は複素環と芳香族炭化水素環とが縮合した縮合複素

環、あるいはこれらの環の一部が水素添加された環である化合物〔例えば、2, 3-ジシアノ-5-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ-5-ヒドロキシ-6-(ナフタレン-2-イル-メチリデン)-7-メチル-4H-1, 4-ジアゼピン、2, 3-ジシアノ-5-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ-5-ヒドロキシ-6-(9-エチル-3-カルバゾリルメチリデン)-7-メチル-4H-1, 4-ジアゼピンなど〕などが挙げられる。

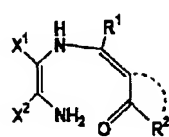
【0033】また、式(II)の化合物としては、前記例示の化合物において、 $R^1$ が環Zに隣接する炭素原子と環を形成した化合物〔例えば、2, 3-ジシアノ-4a-ヒドロキシ-9-メチル-8-(4-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノフェニル)-4H, 6H, 7H-オキサシクロ $C_{1-4}$ アルカノ〔2, 3-e〕-1, 4-ジアゼピン〕、これらの化合物において、環Zが、縮合炭化水素環又は複素環と芳香族炭化水素環とが縮合した縮合複素環、あるいはこれらの環の一部が水素添加された環である化合物などが挙げられる。

【0034】式(II)で表される代表的な化合物としては、環Zが置換基を有していてもよいベンゼン環である化合物〔例えば、2, 3-ジシアノ-5-アミノ-7-(2-フェニルエテン-1-イル)-6H-1, 4-ジアゼピン; 2, 3-ジシアノ-5-アミノ-7-(2-(4-メトキシフェニル)エテン-1-イル)-6H-1, 4-ジアゼピンなどの2, 3-ジシアノ-5-アミノ-7-(2-(4- $C_{1-4}$ アルコキシフェニル)エテン-1-イル)-6H-1, 4-ジアゼピン; 2, 3-ジシアノ-5-アミノ-7-(2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテン-1-イル)-6H-1, 4-ジアゼピンなどの2, 3-ジシアノ-5-アミノ-7-(2-(4-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノフェニル)エテン-1-イル)-6H-1, 4-ジアゼピン; これらの化合物において、5位のアミノ基がN-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ基である化合物〕、前記化合物において、環Zが縮合多環式炭化水素環又は複素環と芳香族炭化水素環とが縮合した芳香族性複素環、あるいはこれらの環の一部が水素添加された環である化合物〔例えば、2, 3-ジシアノ-5-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ-7-(2-(フェナレン-2-イル)エテン-1-イル)-6H-1, 4-ジアゼピン、2, 3-ジシアノ-5-モノ又はジ $C_{1-4}$ アルキルアミノ-7-[(9-エチル-3-カルバゾリル)ピニル-1-イル]-6H-1, 4-ジアゼピンなど〕などが挙げられる。

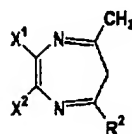
【0035】〔製造方法〕本発明の化合物は、例えば、下記反応式(1)に従って調製できる。

【0036】

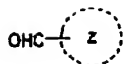
〔化7〕

11  
反応式(1)(I<sub>a</sub>)

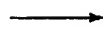
又は

(II<sub>a</sub>)

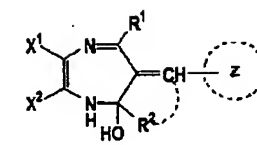
+



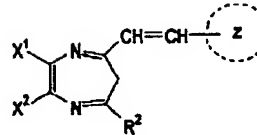
(III)



又は



(I)



(II)

【0037】(式中、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>及び環Zは、前記に同じ)

式(I<sub>a</sub>)又は(II<sub>a</sub>)で表される化合物(これらの構造異性体を含む)を、式(III)で表される化合物と反応させることにより、式(I)又は(II)の化合物を得ることができる。

【0038】式(I<sub>a</sub>)で表される化合物としては、N-置換ジアミノマレオニトリル類[例えば、1-[N-(4-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ-4-オキソ-2-ブテンイル)アミノ-2-アミノ-1, 2-ジシアノエテンなどの1, 2-ジシアノエテン類など]などが挙げられる。(II<sub>a</sub>)で表される化合物としては、2, 3-ジシアノアゼピン類[例えば、2, 3-ジシアノ-5-アミノ又はN-C<sub>1-4</sub>アルキルアミノ-7-メチル-1, 4-ジアゼピンなどの前記式(II)の化合物に対応するアゼピン類]などが挙げられる。式(III)で表される代表的な化合物としては、アルデヒド類[例えば、環Zがベンゼン環であるアルデヒド類(ベンズアルデヒド、ハロベンズアルデヒド、アミノベンズアルデヒド、N-置換アミノベンズアルデヒド(特に、N-C<sub>1-4</sub>アルキル置換アミノベンズアルデヒド)、フェノールアルデヒド、C<sub>1-4</sub>アルコキシベンズアルデヒドなど)；環Zが縮合多環式炭化水素環であるアルデヒド類(ナフタレンカルバルデヒド、フェナレンカルバルデヒドなど)；環Zがヘテロ原子として窒素原子を含む5員又は6員の複素環、又は複素環と炭化水素環との縮合複素環であるアルデヒド類(9-エチル-3-ホルミルカルバゾールなど)]などが挙げられる。式(III)で表される化合物の使用量は、式(I<sub>a</sub>)又は(II<sub>a</sub>)の化合物1モルに対して、1~3モル、好ましくは1~1.5モル程度である。

【0039】前記反応は、反応に不活性な溶媒、例えば、脂肪族炭化水素類(ヘキサンなど)、脂環族炭化水素類(シクロヘキサンなど)、芳香族炭化水素類(ベン

ゼン、トルエンなど)、ハロゲン化炭化水素類(クロロホルムなど)、アルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなど)、エステル類(酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル)、エーテル類(ジオキサン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなど)、アミド類(ホルムアミド、アセトアミド、ジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミドなど)、ニトリル類(アセトニトリル、ベンゾニトリルなど)、スルホキシド類(ジメチルスルホキシド)などの存在下で行うことができる。また、必要により、触媒(例えば、ビリジン、ピペリジンなどの塩基触媒など)を使用してもよい。触媒の使用量は、前記式(I<sub>a</sub>)又は(II<sub>a</sub>)の化合物1モルに対して、0.001~1モル程度の範囲から選択できる。

【0040】反応温度は、溶媒を用いる場合、0℃~還流温度の範囲から選択でき、例えば、50~120℃、好ましくは60~100℃程度である。反応は、常圧、減圧又は加圧下で行うことができる。反応は、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど)の雰囲気下で行ってもよい。

【0041】上記反応により生成した化合物(I)又は(II)は、反応終了後、慣用の方法、例えば、濾過、濃縮、蒸留、抽出、晶析、再結晶、カラムクロマトグラフィーなどの分離手段や、これらを組合せた分離手段により、容易に分離精製できる。

【0042】前記反応は、式(I<sub>a</sub>)の化合物及び(II<sub>a</sub>)の化合物の構造異性体がエナミン骨格を有するためか、アルデヒド類と効率よく反応し、炭素-炭素二重結合を形成する。そのため、前記式(I<sub>a</sub>)又は(II<sub>a</sub>)で表される化合物とアルデヒド類(III)との反応は、エナミン骨格を有する部位又はエナミン骨格を形成し易い部位(すなわち、アゼピン環が共役系を形成可能な部位(平面構造が形成可能な部位))で起こるようである。つまり、式(I

.)の化合物において、 $R^2$ に対して $\beta$ 又は $\gamma$ 位の炭素原子が、ほぼ平面状態にあり、共役系を形成可能であるため、前記炭素原子のいずれにおいてもエナミン骨格を形成し易い。そのため、アルデヒド類と反応する部位は、前記炭素原子のいずれかである。

【0043】一方、式(II<sub>a</sub>)の化合物とアルデヒド類との反応では、式(II<sub>a</sub>)の化合物において、6位の炭素原子は平面状態ではなくエナミン骨格を形成できないため、エナミン骨格を形成可能な7位でアルデヒド類との反応が起こるようである。

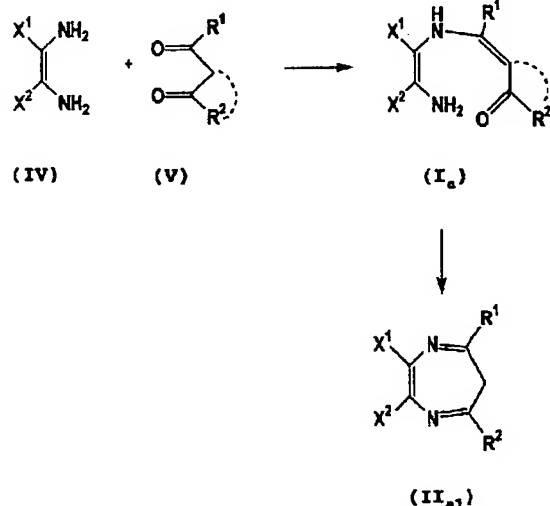
【0044】なお、式(I<sub>a</sub>)において、 $R^2$ が $\beta$ 位の炭素原子と環を形成している場合、6位( $\beta$ 位)の炭素原子が環を形成しているにもかかわらず、6位でアルデヒド類と反応し、環拡大(ring-expansion)を起こして反応する。得られた化合物は、前記環の員環数が1増加した化合物が得られる。

【0045】なお、式(I<sub>a</sub>)又は(II<sub>a</sub>)で表される化合物及びアルデヒド類は、市販品を使用してもよく、慣用の方法により製造してもよい。特に、式(I<sub>a</sub>)又は(II<sub>a</sub>)で表される化合物は、下記反応式(2)により調製してもよい。

【0046】

【化8】

反応式(2)



【0047】(式中、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 及び $R^2$ は、前記に同じ)

式(IV)で表される化合物と式(V)で表される化合物とを反応(縮合)させることにより、式(I<sub>a</sub>)で表される化合物を生成できる。必要により、式(I<sub>a</sub>)の化合物を脱水処理することにより式(II<sub>a1</sub>)で表される化合物を得ることができる。なお、式(II<sub>a</sub>)で表される化合物は、前記式(II<sub>a1</sub>)の化合物の $R^1$ がメチル基である場合に対応する。

【0048】式(IV)で表される代表的な化合物としては、ジアミン類[例えば、1,2-ジシアノ-1,2-ジアミノエテン(ジアミノマレオニトリル)、1-シアノ-2-(ジメチルアミノ)-1,2-ジアミノエテン、1,2-ジシアノ-2-(ベンジルアミノ)-1-アミノエテンなど]などが挙げられる。式(V)で表される代表的な化合物としては、ジケトン化合物[例えば、アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタンなどの1,3-ジC<sub>2-12</sub>アシルメタン類; 10 1-アセチルシクロペンタ-2-オン、1-オキサ-3-アセチルシクロペンタ-2-オン、1-オキサ-3-アセチルシクロヘキサ-2-オン、3-ベンジルシクロヘキサ-2-オン、1-オキサ-3-ベンジルシクロペンタ-2-オンなどの3-C<sub>2-12</sub>アシルシクロペンタ-2-オン類]などが挙げられる。なお、このようなジアミン類、ジケトン類は、市販品を使用してもよく、慣用の方法により製造してもよい。例えば、 $R^2$ が $\beta$ 位の炭素原子と環を形成しているジケトン類は、 $R^1$ と $\beta$ 位の炭素原子に反応性基(ヒドロキシル基、カルボキシル基、アミノ基、ハロゲン原子など)を有するジケトン類を、縮合(ヒドロキシル基とカルボキシル基の縮合反

応、カルボキシル基とアミノ基の縮合反応など)などに供することにより製造できる。

【0049】式(V)の化合物の使用量は、通常、式(I<sub>v</sub>)の化合物1モルに対して、1~3モル、好ましくは1~1.5モル程度である。

【0050】前記縮合反応は、触媒の存在下又は非存在下で行ってもよい。触媒としては、慣用の触媒、例えば、酸触媒(例えば、硫酸、リン酸、塩酸などの無機酸、酢酸、スルホン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸)、塩基触媒(例えば、ピペリジンなどのアミン類、アルカリ又はアルカリ土類金属の水酸化物又は酸化物など)などが挙げられる。触媒の使用量は、前記式(I<sub>v</sub>)の化合物1モルに対して、0.001~1モル程度の範囲から選択できる。また、五酸化リンなどの脱水剤を使用してもよい。

【0051】なお、縮合反応は、反応に不活性な溶媒中で行ってもよい。溶媒としては、前記例示の溶媒(ベンゼンなど)が使用できる。また、溶媒を用いる場合、反応温度は0℃~還流温度の範囲から選択でき、例えば、50~120℃、好ましくは60~100℃程度である。反応は常圧、減圧又は加圧下で行うことができる。反応は、不活性ガス(例えば、窒素、アルゴン、ヘリウムなど)の雰囲気下で行ってもよい。上記縮合反応により生成した化合物は、反応終了後、前記例示の分離手段などにより容易に分離精製できる。

【0052】本発明の化合物の特色は、前記式(I)又は(II)で表される特定の構造(つまり、アゼピン環と環Zで表される環)を有することにより、外部エネルギーの供給(光照射や電場の作用)により発光可能である点に

ある。光照射としては、式(I)又は(II)のアゼビン化合物を励起できる波長であれば、特に制限されず、例えば紫外線(400nm以下)、可視光線(360~860nm(好ましくは400~760nm、さらに好ましくは400~700nm)程度)などが使用できる。また、発光波長は、置換基の種類、置換部位などにより、広い範囲の波長域(例えば、400~900nm、好ましくは400~800nm、さらに好ましくは400~700nm(紫色~赤色)程度の範囲)で変化する。さらに、本発明のアゼビン化合物(I)又は(II)は、置換基の種類や置換部位によって異なるが、紫色~赤色(特に、黄色~赤色)を呈するとともに、大きなモル吸光係数を有する。このような発色は、分子内のシアノ基などを有するアゼビン環が強い電子吸引性基(アクセプター)、Zの芳香族性環が電子供与性基として働く分子内電荷移動のために起こるようである。

【0053】式(I)又は(II)の化合物は、溶液中、光(特に、可視光)照射により蛍光を発する。蛍光波長は、前記波長域で変化する、特に、本発明の化合物では、アゼビン環が非平面構造であるにもかかわらず、この環が強い電子吸引性基として働くためか、比較的長波長域(500~700nm程度、好ましくは530~700nm程度:黄色~赤色)に蛍光を有する場合が多いようである。

【0054】また、本発明の化合物では、電場の作用(キャリアの注入)により、発光可能である。発光波長は、前記波長域で選択可能である。さらに、本発明の化合物では、比較的長波長域(500~700nm程度、好ましくは550~700nm程度:黄色~赤色)においても発光可能である。そのため、本発明の化合物は、有機EL素子の発光中心化合物としても有用である。

【0055】なお、吸光係数や発光波長に及ぼす置換基の効果は、式(I)の化合物と式(II)の化合物において、置換基を変化させて測定した吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを比較することによって確認できる。

【0056】例えば、吸収スペクトルにおいては、R<sup>2</sup>の置換基によって、式(I)又は(II)の化合物の吸光係数が変化する。例えば、R<sup>2</sup>が回転自由度の小さい基(モノ又はジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ基)やバルキーな基(C<sub>6-12</sub>アリール基など)である化合物の場合、立体障害から吸光係数が小さくなる。また、蛍光スペクトルにおいては、R<sup>2</sup>が共役系を形成し易い基(C<sub>6-12</sub>アリール基などの芳香族基など)である化合物の場合、長波長域に吸収極大を有する。そのため、式(II)の化合物においては、アゼビン環内に3つの二重結合を有するため、π共役系を形成し易く、同様のR<sup>2</sup>基を有する式(I)の化合物に比べ、長波長域に蛍光を発する。このように、同様の骨格を有する化合物であっても、置換基を変化させることによって、広範囲に発光波長をコントロールできるとともに、長波長域の発光が可能である。また、エネルギ

ー移動のし易さ(共役系の形成し易さ)に応じて、発光波長をコントロールすることもできる。

【0057】また、R<sup>2</sup>基が電子供与性基(ジC<sub>1-4</sub>アルキルアミノ基など)である場合には、R<sup>2</sup>基からアゼビン環への新たな分子内電荷移動が生じ、環Zとアゼビン環との分子内電荷移動とは異なる波長域に蛍光を発する場合がある。この場合、それぞれの蛍光強度は、R<sup>2</sup>基に電子供与性基を有していない化合物に比べ、小さい。

【0058】また、式(I)又は(II)の化合物は、溶液中だけでなく、固体(例えば、化合物を蒸着させた薄膜)においても同様の特性(光照射又は電場の作用による発光など)を示すため、液体としてだけでなく、固体(例えば、フィルム、粉末、粒子など)としても使用可能であり、その用途が制限されない。なお、固体中では、分子間相互作用によって、溶液中での蛍光波長より長波長域に蛍光を発する場合がある。

【0059】本発明の化合物は、光照射又は電場の作用により発光可能であるため、機能性材料として種々の分野で利用可能である。例えば、蛍光材料(蛍光顔料、蛍光探傷剤、蛍光白色染料、特に、蛍光染料などの蛍光材料)などとしてだけでなく、ディスプレイ材料(例えば、エレクトロルミネッセンス材料などの発光素子材料)などとしても有用である。

【0060】[有機エレクトロルミネッセンス素子]本発明の有機EL素子は、一対の電極と、この電極間に介在する有機層とで構成されており、前記有機層は、少なくとも前記式(I)又は(II)で表される化合物を含んでいる。特に、前記式(I)又は(II)の化合物を含む層は、発光領域を形成し、発光層を構成する。発光層は、皮膜形成可能な式(I)又は(II)の化合物を単独で使用してもよく、皮膜形成可能又は非皮膜形成性の式(I)又は(II)の化合物と皮膜形成能を有するバインダーとで構成してもよい。バインダーとしては、通常、皮膜形成能を有する樹脂(熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂)が使用できる。

【0061】熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリブテンなどのオレフィン系樹脂;ポリスチレン、ゴム変性ポリスチレン(HIPSなど)、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体などのスチレン系樹脂;アクリル系樹脂[(メタ)アクリル系単量体(例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレートなどのC<sub>1-6</sub>アルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシC<sub>2-6</sub>アルキル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロニトリルなど)の単独または共重合体、前記(メタ)アクリレート系単量体と共重合性単量体(例えば、スチレンなどの芳香族ビニル単量体な

ど)との共重合体(メチルメタクリレート-スチレン共重合体など);ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体などのビニルアルコール系重合体、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアセチルなどのビニル系樹脂;6-ナイロン、6,6-ナイロン、6,10-ナイロン、6,12-ナイロンなどのポリアミド系樹脂;ポリエステル樹脂[例えば、ポリアルキレンテレフタレート(ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなど)、ポリアルキレンナフタレートなどのアルキレンアリレート系樹脂又はアルキレンアリレートコポリエステル樹脂];フッ素系樹脂;ポリカーボネート;ポリアセタール;ポリフェニレンエーテル;ポリフェニレンスルフィド;ポリエーテルスルホン;ポリエーテルケトン;熱可塑性ポリイミド;熱可塑性ポリウレタン;ノルボルネン系ポリマーなどが挙げられる。

【0062】熱硬化性樹脂としては、フェノール樹脂、アミノ樹脂(尿素樹脂、メラミン樹脂など)、熱硬化性アクリル樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、ジアリルフタレート樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂などが挙げられる。

【0063】これらのバインダーは、単独でまたは二種以上組合わせて使用してもよい。

【0064】式(I)又は(II)の化合物の含有量は、バインダー100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部程度である。

【0065】また、発光層には、必要により他の発光中心化合物を含有させてもよい。他の発光中心化合物としては、例えば、2,5-ビス(5-tert-ブチル-2-ベンゾオキサゾイル)-チオフェンなどのビス( $C_{1-6}$ ,アルキル-ベンゾオキサゾイル)チオフェン、ナイルレッド、クマリン6、クマリン7などのクマリン類、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピランなどの4-(ジシアノ $C_{1-6}$ ,アルキレン)-2- $C_{1-6}$ ,アルキル-6-(p-ジ $C_{1-6}$ ,アルキルアミノスチリル)-4H-ピラン、キナクリドンなどの酸素原子、窒素原子及び硫黄原子から選択された少なくとも1種のヘテロ原子を含む複素環化合物;ルブレン、ペリレンなどの縮合多環式炭化水素;1,1,4,4-テトラフェニル-1,3-ブタジエン(TPB)などのテトラ $C_{6-12}$ アリール-1,3-ブタジエン;1,4-ビス(2-(4-エチルフェニル)エチニル)ベンゼンなどのビス(2-(4- $C_{1-6}$ ,アルキルフェニル) $C_{2-6}$ ,アルキニル)ベンゼン;4,4'-ビス(2,2'-ジフェニルビニル)ビフェニルなどのビス(2,2'-ジ $C_{6-12}$ アリールビニル)ビフェニルなどが挙げられる。これらの発光中心化合物は、単独で又は2種以上組合わせて使用できる。これらの発光中心化

合物の含有量は、前記式(I)又は(II)の化合物の発光効率に影響を及ぼさない範囲で選択され、バインダー100重量部に対して、0.01~10重量部、0.05~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部程度である。式(I)又は(II)の化合物と他の発光中心化合物との割合は、前者/後者(重量比)=40/60~100/0、好ましくは50/50~95/5、さらに好ましくは60/40~90/10程度である。

【0066】式(I)又は(II)の化合物を含む発光層には、必要により、電子輸送機能及び/又はホール輸送機能を付与してもよい。このような機能を付与するためには、(1)発光層に前記機能を有する有機高分子又は化合物を添加してもよく、(2)前記機能を有する層を積層させてもよい。(1)の場合には、単層構造の有機EL素子を形成できる。

【0067】前記電子輸送機能及びホール輸送機能から選択された少なくとも1つの機能を有する有機高分子としては、例えば、主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び電子輸送機能基から選択された少なくとも1種の機能基を有するビニル系重合体、例えば、ポリフェニレンビニレン類[例えば、ポリフェニレンビニレン、ポリ(2,5-ジメトキシフェニレンビニレン)、ポリナフタレンビニレンなどの置換基( $C_{1-10}$ ,アルコキシ基など)を有していてもよい $C_{6-12}$ アリーレンビニレンの単独又は共重合体];ポリフェニレン類(特に、ポリパラフェニレン類)[例えば、ポリパラフェニレン、ポリ(2,5-ジメトキシパラフェニレンなどの置換基( $C_{1-10}$ ,アルコキシ基など)を有していてもよいフェニレンの単独又は共重合体];ポリチオフェン類[ポリ(3-アルキルチオフェン)などのポリ $C_{1-10}$ アルキルチオフェン類、ポリ(3-シクロヘキシルチオフェン)などのポリ $C_{3-20}$ シクロアルキルチオフェン類、ポリ(3-(4-n-ヘキシルフェニル)チオフェン)などの置換基( $C_{1-10}$ ,アルキル基)を有していてもよい $C_{6-20}$ アリールチオフェン類の単独又は共重合体];ポリ $C_{1-20}$ アルキルフルオレンなどのポリフルオレン類;ポリ-N-ビニルカルバゾール(PVK)、ポリ-4-N,N-ジフェニルアミノスチレン、ポリ(N-(p-ジフェニルアミノ)フェニルメタクリルアミド)、ポリ(N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミノメタクリルアミド)(PTPDMA)、ポリ-4-(5-ナフチル-1,3,4-オキサジアゾール)スチレンなどの主鎖又は側鎖にホール輸送機能基及び電子輸送機能基から選択された少なくとも1種の機能基を有するビニル系重合体;ポリメチルフェニルシランなどのポリ $C_{1-6}$ アルキルフェニルシラン;芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体;またはこれらの共重合体などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組合わせて使用してもよい。好ましいターゲットとしては、ポリ-N-ビニル



カルバゾール又はN-ビニルカルバゾールを主成分(50重量%以上、好ましくは60~98重量%程度)として含む共重合体、芳香族アミン誘導体を側鎖または主鎖に有する重合体などが好ましい。

【0068】PVKは、非晶質で、耐熱性に優れている(ガラス転移温度 $T_g$ : 224℃)。上記PVKの重合度は、特に制限されないが、例えば、100~1000、好ましくは200~800程度である。

【0069】前記(I)又は(II)の化合物と前記有機高分子とで発光層を構成する場合、式(I)又は(II)の化合物の含有量は、前記有機高分子100重量部に対して、0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部、さらに好ましくは0.1~3重量部程度である。

【0070】なお、式(I)又は(II)の化合物と前記有機高分子とで構成された発光層には、必要に応じて、電子輸送機能又はホール輸送機能を有する化合物を含有させてもよい。

【0071】電子輸送機能を有する化合物としては、例えば、オキサジアゾール誘導体[例えば、2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD)、2, 5-ビス(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(BND)、1, 3-ビス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]ベンゼン(BPOB)、1, 3, 5-トリス[5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]ベンゼン(TPOB)、1, 3, 5-トリス[5-(1-ナフチル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]ベンゼン(TNOB)]などの置換基を有していてもよいC<sub>6-10</sub>アリール基を有するオキサジアゾール誘導体；ジフェノキノン類[例えば、3, 5, 3', 5'-テトラキス-tert-ブチルジフェノキノンなどの置換基(C<sub>1-10</sub>アルキル基など)を有していてもよいジフェノキノン類；1, 2, 3, 4, 5-ペンタフェニル-1, 3-シクロペンタジエン(PPCP)；トリス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)錯体、ビス(ベンゾキノリノラト)ベリリウム錯体、トリス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリノラト)ベリリウム錯体などのキノリン酸錯体が挙げられる。特に、PBDが好ましい。

【0072】ホール輸送機能を有する化合物としては、例えば、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(1-ナフチル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(NPD)、1, 1'-ビス[(ジ-4-トリルアミノ)フェニル]シクロヘキサン、N, N, N', N'-テトラ(3-メチルフェニル)-1, 3-ジアミノベンゼン(PDA)、4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4, 4', 4''-トリス(1-

ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(1-TNATA)、4, 4', 4''-トリス(2-ナフチルフェニルアミノ)トリフェニルアミン(2-TNATA)、4, 4', 4''-トリ(N-カルバゾリル)トリフェニルアミン(TCTA)、1, 3, 5-トリス[4-(3-メチルフェニルフェニルアミノ)フェニル]ベンゼン(m-MTDAPB)、トリフェニルアミンなどの芳香族第3級アミン類；フタロシアニン類などが挙げられる。

【0073】前記電子輸送機能又はホール輸送機能を有する化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。

【0074】電子及び/又はホール輸送機能を有する化合物の含有量は、バインダー(及び/又は前記有機高分子)100重量部に対して、10~200重量部、好ましくは30~150重量部、さらに好ましくは50~130重量部程度である。

【0075】なお、発光層が電子輸送機能およびホール輸送機能のうち、いずれかの機能を具備していない場合や、各機能を向上させる場合には、その機能を有する層を、従来の方法(例えば、蒸着法や溶液塗布法など)により積層させてもよい。これらの層は、低分子化合物であっても、高分子化合物であってもよい。

【0076】有機層を構成する各層の厚みは、特に制限されず、それぞれ1nm~1μm、好ましくは5~800nm、さらに好ましくは10~500nm、特に15~300nm程度である。

【0077】有機EL素子の陽極としては、慣用の方法(真空蒸着法など)により形成された透明電極(例えば、インジウム-スズ-酸化物(ITO)電極)などが使用され、陰極としては、仕事関数の小さい高導電性金属(例えば、マグネシウム、リチウム、アルミニウム又は銀など)が使用される。陰極としてマグネシウムを使用する場合には、有機EL素子用フィルムとの接着性を向上させるために、少量(例えば、1~10重量%)の銀と共蒸着させてもよい。

【0078】本発明の有機エレクトロルミネッセンス素子の製造方法としては、特に制限されず、慣用の方法により製造できる。例えば、透明な基板上に前記透明電極(ITO電極など)の皮膜を形成させ、このITO電極上に、式(I)又は(II)の化合物を含む塗布液を慣用の方法(例えば、スピンコーティング法、キャスト法など)などにより塗布又は流延し、有機層(発光層など)を形成する。さらにこの有機層上に蒸着法などにより陰極を形成させることにより製造できる。また、必要により、電子輸送及び/又はホール輸送機能を有する層を、蒸着、塗布などの慣用の方法により、陽極又は発光層上に積層させてもよい。

【0079】なお、基板としては、例えば、発光中心化合物からの発光を透過可能な程度に透明な基板(例え



ば、ソーダガラス、無アルカリガラス、石英ガラスなどのガラス板など、あるいはポリエステル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなどの高分子シートまたはフィルムなどが挙げられる。フレキシブルな有機EL素子を作製する場合には、高分子フィルムが好ましい。

【0080】有機EL素子全体（有機層及び電極など）の厚みは、特に制限されないが、50nm～10μm、好ましくは100nm～8μm、さらに好ましくは300nm～5μm程度である。

【0081】本発明によれば、有機EL素子の有機層（特に発光層）として特定の構造のアゼビン化合物を使用するので、発光波長を制御可能である。さらに、本発明によれば、前記アゼビン化合物が、アゼビン環部位が非平面構造を有するにもかかわらず、比較的長波長域（530～700nm程度：黄色～赤色）の発光が可能であるとともに、高い輝度を示す高耐久性に優れた有機EL素子を得ることができる。

【0082】

【発明の効果】本発明の化合物では、アゼビン環と特定の環Zを有するので、光照射又は電場の作用により発光可能である。そのため、蛍光材料、ディスプレイ材料などの機能性材料として有用である。特に、電場の作用で発光する化合物は、有機EL素子の発光中心化合物として有用であるとともに、広範囲の波長域において発光が可能であるため、有機EL素子の発光波長をコントロールできる。

【0083】

【実施例】以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0084】なお、実施例における分析方法を以下に示す。

【0085】<sup>1</sup>H-NMRスペクトル及び<sup>13</sup>C-NMRスペクトルは、ジューテロクロロホルム又はジューテロジメチルスルホキシド中、内部標準としてテトラメチルシランを用いて、Varian Unity-plus 300NMR分光計により測定した。マスペクトルは、GCMS-QP5000分光計（島津製作所（株）製）を用いて測定した。融点は、補正することなくYamamoto製融点装置（MP-21）により測定した。元素分析は、Yanaco製CHNMT-3レコーダーにより測定した。また、WakoゲルC-300（シリカゲル）をカラムクロマトグラフィーに使用した。

【0086】UV/可視スペクトル及び蛍光スペクトルは、実施例及び合成例で得られたアゼビン化合物を、それぞれクロロホルム中に、 $1.5 \times 10^{-3}$  mol/Lの割合で溶解させて、それぞれ、U-2010分光計（日立（株）製）及びF-4500蛍光分光計（日立（株）製）を用いて測定した。

【0087】なお、出発原料として、ジアミノマレオニ

トリルは、日本ソーダ（株）製を使用した。1-ジメチルアミノブタン-1, 3-ジオン及び3-アセチルオキサシクロペンタ-2-オンはダイセル化学工業（株）製を使用した。これ以外の試薬は、精製することなく市販品を使用した。

【0088】合成例1

ベンゼン50mL中、ジアミノマレオニトリル10ミリモル、ジケトン類として1-フェニルブタン-1, 3-ジオン10ミリモル及びシュウ酸30mgの混合物を、Dean-Stark trapを備えたフラスコ中で、3時間還流し、生成した水を除去した。混合物を室温まで冷却し、ベンゼンを減圧下で除去した。残渣を水で洗浄して濾過した。沈殿物を、溶出液としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離し、再結晶により精製して、収率82%でN-(4-フェニル-4-オキソ-2-ブテン-2-イル)ジアミノマレオニトリル(3b)を得た。分析結果を以下に示す。

【0089】融点（分解）：146～148℃

NMR δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 12.26 (1H, broad, NH), 7.83 (2H, d, phenyl proton), 7.47 (3H, m, phenyl proton), 5.95 (1H, s, 6-H), 5.23 (2H, broad, NH<sub>2</sub>), 2.07 (3H, s, CH<sub>3</sub>)

元素分析	C(%)	H(%)	N(%)
理論値	66.65	4.79	22.21
実測値	65.94	4.74	23.13

マスペクトル m/e (M<sup>+</sup>): 252

合成例2

ジケトン類として、1-エトキシブタン-1, 3-ジオンを用いる以外、合成例1と同様にして、収率58%でN-(4-エトキシ-4-オキソ-2-ブテン-2-イル)ジアミノマレオニトリル(3c)を得た。分析結果を以下に示す。

【0090】融点（分解）：154～155℃

NMR δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 9.45 (1H, s, NH), 4.91 (1H, broad, 6-H), 4.68 (2H, broad, NH<sub>2</sub>), 4.13 (2H, q, J = 7.2, CH<sub>2</sub>), 2.06 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.28 (3H, t, J = 7.2, CH<sub>3</sub>)

元素分析	C(%)	H(%)	N(%)
理論値	54.54	5.49	25.44
実測値	54.33	5.57	25.46

マスペクトル m/e (M<sup>+</sup>): 220

合成例3

ジケトン類として、1-ジメチルアミノブタン-1, 3-ジオンを用いる以外、合成例1と同様にして、収率83%でN-(4-ジメチルアミノ-4-オキソ-2-ブテン-2-イル)ジアミノマレオニトリル(3d)を得た。分析結果を以下に示す。

【0091】融点（分解）：149～151℃

NMR  $\delta_{\text{H}}$  ( $d_6$ -DMSO) : 10.34 (1H, s, NH), 7.40 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 5.17 (1H, s, 6-H), 2.96 (3H, broad, NMe), 2.83 (3H, broad, NMe), 1.89 (3H, s, CH<sub>3</sub>); (CDCl<sub>3</sub>) : 3.55 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 3.00 (3H, s, NMe), 2.93 (3H, s, NMe), 2.29 (3H, s, CH<sub>3</sub>)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 54.78 5.98 31.94

実測値 54.66 5.96 31.92

マスペクトル m/e (M<sup>+</sup>) : 219

#### 合成例4

ジケトン類として、3-アセチルオキサシクロペンタン-2-オンを用いる以外、合成例1と同様にして、収率75%でN-[1-(2-オキソオキサシクロペンタン-3-イルデン)エチル]ジアミノマレオニトリル(3e)を得た。分析結果を以下に示す。

【0092】融点(分解) : 147~148°C

NMR  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 8.97 (1H, s, NH), 4.79 (2H, broad, NH<sub>2</sub>), 4.39 (2H, t, J=7.8, OCH<sub>2</sub>), 2.91 (2H, t, J=7.8, CH<sub>2</sub>), 2.08 (3H, d, J=0.9, CH<sub>3</sub>); ( $d_6$ -DMSO) : 8.50 (1H, s, NH), 7.59 (2H, s, NH<sub>2</sub>), 4.26 (2H, t, J=7.8, OCH<sub>2</sub>), 2.83 (2H, t, J=7.8, CH<sub>2</sub>), 1.90 (3H, s, CH<sub>3</sub>)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 55.04 4.62 25.68

実測値 54.80 4.64 25.69

マスペクトル m/e (M<sup>+</sup>) : 218

#### 合成例5

エタノール200mL中、ジアミノマレオニトリル50ミリモル、ジケトン類として1-メチルブタン-1,3-ジオン50ミリモル及び五酸化リン2.6gの混合物を、フラスコ中で6時間還流した。混合物を室温まで冷却し、エタノールを40mLまでエバポレートした。分離した沈殿物を濾過し、乾燥して、溶出液としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離し、再結晶により精製して、2,3-ジシアノ-5,7-ジメチル-6H-1,4-ジアゼピン(4a)を得た。分析結果を以下に示す。

【0093】融点(分解) : 199~200°C

NMR  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 4.27 (1H, broad, CH<sub>2</sub>), 2.30 (6H, s, 2CH<sub>3</sub>), 1.85 (1H, broad, CH<sub>2</sub>)

マスペクトル m/e (M<sup>+</sup>) : 172

#### 合成例6

ジケトン類として、1-フェニルブタン-1,3-ジオンを用いる以外、合成例5と同様にして、2,3-ジシ

アノ-7-メチル-5-フェニル-6H-1,4-ジアゼピン(4b)を得た。分析結果を以下に示す。

【0094】融点(分解) : 126~127°C

NMR  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 8.01 (2H, d, J=8.2, phenyl protons), 7.62 (1H, m, phenyl proton), 7.56 (2H, m, phenyl proton), 5.06 (1H, d, J=10, CH<sub>2</sub>), 2.22 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.87 (1H, d, J=10, CH<sub>2</sub>)

10 マスペクトル m/e (M<sup>+</sup>) : 234

#### 合成例7

ベンゼン50mL中、合成例1の化合物3b(5ミリモル)、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド5ミリモル及びビベリジン数滴の混合物を、Dean-Stark trapを備えたフラスコ中で、6時間還流し、生成した水を除去した。混合物を室温まで冷却し、ベンゼンをエバポレートして、分離した沈殿物を濾過した。生成物を、溶出液としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、収率12%で2,3-ジシアノ-5-ヒドロキシ-5-フェニル-7-メチル-6-[ (4-ジメチルアミノフェニル)メチリデン]-4H-1,4-ジアゼピン(5b)を得た。分析結果を以下に示す。

【0095】融点(分解) : 180~183°C

NMR  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 13.92 (1H, s, NH), 8.39 (1H, s, OH), 8.07 (2H, broad, phenyl protons), 7.97 (2H, d, J=7, phenyl protons), 7.51 (3H, m, J=7, phenyl protons), 6.74 (2H, d, J=9, phenyl protons), 6.09 (1H, s, CH), 3.49 (4H, q, J=7.2, CH<sub>2</sub>), 2.54 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.25 (6H, t, J=7.2, CH<sub>3</sub>)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 72.97 6.12 17.02

実測値 72.47 6.41 16.59

マスペクトル m/e (M<sup>+</sup>) : 411

#### 合成例8

合成例1の3bに代えて、合成例2の化合物3cを用いる以外、合成例7と同様にして、収率23%で2,3-ジシアノ-5-ヒドロキシ-5-エトキシ-7-メチル-6-[ (4-ジメチルアミノフェニル)メチリデン]-4H-1,4-ジアゼピン(5c)を得た。分析結果を以下に示す。

【0096】融点(分解) : 164~166°C

NMR  $\delta_{\text{H}}$  (CDCl<sub>3</sub>) : 11.97 (1H, s, NH), 8.33 (1H, s, OH), 7.90 (2H, d, J=9.0, phenyl protons), 6.69 (2H, d, J=9.0, phenyl protons), 4.97 (1H, s, CH), 4.25 (2H, q, J=7.2, C

25

H<sub>2</sub>), 3.46 (4H, q, J=7.2, 2CH<sub>2</sub>), 2.38 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.32 (3H, t, J=7.2, CH<sub>3</sub>), 1.23 (6H, t, J=7.2, 2CH<sub>3</sub>)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 66.47 6.64 18.46

実測値 66.43 6.54 17.91

マスペクトルm/e (M<sup>+</sup>): 379

#### 実施例1

合成例1の3bに代えて、合成例3の化合物3dを用いる以外、合成例7と同様にして、収率25%で2,3-ジシアノ-5-ヒドロキシ-5-ジメチルアミノ-7-メチル-6-[(4-ジメチルアミノフェニル)メチリデン]-4H-1,4-ジアゼピン(5d)を得た。分析結果を以下に示す。

【0097】融点(分解): 155~158℃

NMR δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 13.39 (1H, s, NH), 8.31 (1H, s, OH), 7.95 (2H, broad, phenyl protons), 6.67 (2H, d, J=7.8, phenyl protons), 5.17 (1H, s, CH), 3.44 (4H, q, J=7.2, CH<sub>2</sub>), 3.06 (6H, s, NCH<sub>3</sub>), 2.39 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.22 (6H, t, J=7.2, CH<sub>3</sub>)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 66.64 6.92 22.21

実測値 66.52 6.97 22.21

マスペクトルm/e (M<sup>+</sup>): 378

#### 実施例2

合成例7の化合物3bに代えて、合成例4の化合物3eを用いる以外、合成例7と同様にして、収率40%で2,3-ジシアノ-4a-ヒドロキシ-9-メチル-8-(4-ジエチルアミノフェニル)-4H,6H,7H-オキサシクロヘキサノ[2,3-e]-1,4-ジアゼピン(5e)を得た。分析結果を以下に示す。

【0098】融点(分解): 184~185℃

NMR δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 11.63 (1H, s, NH), 8.31 (1H, s, OH), 7.91 (2H, broad, phenyl protons), 6.72 (2H, d, J=8, phenyl protons), 4.41 (2H, t, CH<sub>2</sub>), 3.44 (4H, q, J=7, CH<sub>2</sub>), 3.00 (2H, t, CH<sub>2</sub>), 2.43 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.22 (6H, t, J=7, CH<sub>3</sub>); δ<sub>C</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 172.9 (7-C), 160.5 (2'-C), 151.7 (4'-C), 146.5 (3-C), 122.2 (1'-C), 117.1 (C-N), 114.7, 113.5, 112.3 (2-, 6-, and olefinic-C), 111.5 (3'-C), 98.4 (5'-C), 65.4 (OCH<sub>2</sub>), 44.7 (NCH<sub>3</sub>), 26.3 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 17.8

26

(7-Me), 12.6 (NCH<sub>2</sub>Me)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 66.82 6.14 18.56

実測値 66.42 6.33 18.28

マスペクトルm/e (M<sup>+</sup>): 377

#### 合成例9

ベンゼン50mL中、合成例5の化合物4a(5ミリモル)、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド5ミリモル及びビペリジン数滴の混合物を、Dean-Stark trapを備えたフラスコ中で、6時間還流し、生成する水を除去した。混合物を室温まで冷却し、ベンゼンをエバポレートして、分離した沈殿物を濾過した。生成物を、溶出液としてクロロホルムを用いるシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、収率50%で2,3-ジシアノ-5-メチル-7-[2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル]-6H-1,4-ジアゼピン(6a)を得た。分析結果を以下に示す。

【0099】融点(分解): >300℃

NMR δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 7.45 (2H, d, J=8.7, phenyl protons), 7.44 (1H, d, J=15.9, CH), 6.68 (2H, d, J=8.7, phenyl protons), 6.67 (1H, d, J=15.9, CH), 4.57 (1H, broad, CH<sub>2</sub>), 3.43 (4H, q, J=7.2, 2CH<sub>2</sub>), 1.83 (1H, broad, CH<sub>2</sub>), 1.59 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 1.21 (6H, t, J=7.2, 2CH<sub>3</sub>)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 72.48 6.39 21.13

実測値 72.63 6.40 20.41

マスペクトルm/e (M<sup>+</sup>): 331

#### 合成例10

合成例5の4aに代えて、合成例6の化合物4bを用いる以外、合成例9と同様にして、収率33%で2,3-ジシアノ-5-フェニル-7-[2-(4-ジメチルアミノフェニル)エテニル]-6H-1,4-ジアゼピン(6b)を得た。分析結果を以下に示す。

【0100】融点(分解): 198~200℃

NMR δ<sub>H</sub> (CDCl<sub>3</sub>): 7.99 (2H, d, J=8.1, phenyl protons), 7.50 (3H, m, phenyl protons), 7.50 (1H, d, J=15.9, CH), 7.36 (2H, d, J=8.7, phenyl protons), 6.61 (2H, d, J=8.7, phenyl protons), 6.58 (1H, d, J=15.9, CH), 5.30 (1H, broad, CH<sub>2</sub>), 3.40 (4H, q, J=7.2, 2CH<sub>2</sub>), 1.95 (1H, broad, CH<sub>2</sub>), 1.19 (6H, t, J=7.2, 2CH<sub>3</sub>)

元素分析 C(%) H(%) N(%)

理論値 76.31 5.89 17.80

実測値 75.78 6.04 17.27

マスペクトルm/e (M<sup>+</sup>): 393

得られた化合物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルの結果を表1に示す。なお、表1において、化合物の番号は、各実施例及び合成例で得られた化合物番号を示す。なお、表中、 $\lambda_{\max}$ は吸収極大波長、 $\epsilon_{\max}$ は吸収極大 $\lambda$ \*

\*  $\max$ における吸光係数、 $F_{\max}$ は蛍光の極大波長を示す。  
【0101】  
【表1】

表1

	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\epsilon_{\max}$	$F_{\max}$ (nm)	蛍光強度 (相対強度)	ストークシフト (nm)
5 b	529	41,000	582	1420(4.1)	53
5 c	500	45,500	543	600(1.7)	43
5 d	502	34,200	543	350(1.0)	41
5 e	510	37,400	554	730(2.1)	44
6 a	493	42,400	591	1600(4.6)	98
6 b	511	35,500	632	800(2.3)	111

【0102】表1から明らかなように、いずれの化合物も大きな吸光係数を有する。そして、 $R^1$ 基として回転自由度の小さい基（化合物5 dのジメチルアミノ基、化合物5 b及び6 bのフェニル基）を有する化合物では、吸光係数が、他の化合物に比べて小さい。

【0103】また、蛍光スペクトルにおいて、式(II)の化合物では、式(I)の化合物より短波長域に吸収を示すにもかかわらず、共役系を形成し易いため、黄色～橙色の長波長域に蛍光を発する。特に、式(II)の化合物において、 $R^1$ がフェニル基の場合には、最も長波長域の蛍光を発する。

【0104】実施例3及び4

実施例1及び2で得られた化合物5 d～5 e（それぞれ1.1 mg）を、それぞれ1, 2-ジクロロエタン50 mLに溶解させた。この溶液15 mLに、1, 2-ジクロロエタン5 mLを加え、さらに、表1に示す割合で、N, N'-ジフェニル-N, N'-ビス（3-メチルフェニル）-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン（TPD）と、2-（4-ビフェニル）-5-（4-tert-ブチルフェニル）-1, 3, 4-オキサジアゾール（PBD）と、バインダーとしてのポリメチルメタクリレート（PMMA）を添加し、塗布溶液を得た。

【0105】

【表2】

表2

	実施例3	実施例4
TPD (mg)	49.4	50.6
PBD (mg)	99.6	100.6
PMN (mg)	150.4	150.4

【0106】一方、ガラス基板上にインジウムスズ酸化物（ITO）皮膜を形成させ、前記塗布液を、1000 rpmで10秒、2000 rpmで10秒の条件でスピンコート製膜し、膜厚約0.1  $\mu$ mの発光層を形成させた。次いで、前記発光層上に、厚み200 nmのAl/Li電極（高純度化学（株）製、Li含有量0.78重量%）を真空蒸着法により作製し、有機エレクトロルミネッセンス素子を得た。

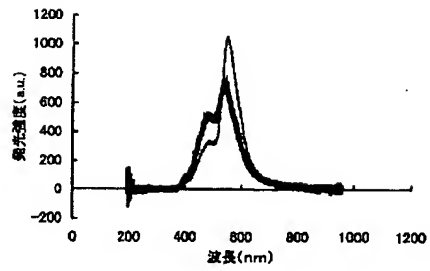
【0107】得られた有機エレクトロルミネッセンス素子のITO電極を陽極、Al/Li電極を陰極とし、大気中で両電極間に電圧を印加し発光させた。電圧22 Vでの発光スペクトルを測定した。この発光スペクトルを図1に示す。また、印加電圧に対する発光輝度のグラフを図2に示す。

【図面の簡単な説明】

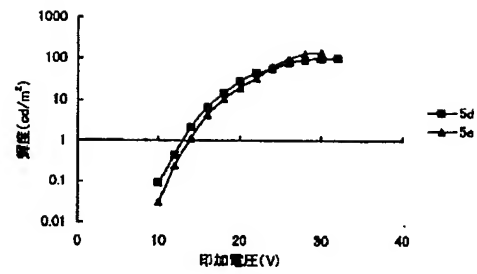
【図1】図1は、実施例3及び4で得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の発光スペクトルである。

【図2】図2は、実施例3及び4で得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の印加電圧（V）に対する発光輝度（cd/m<sup>2</sup>）を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 蒲原 茂樹  
兵庫県姫路市余部区上余部500-426

Fターム(参考) 3K007 CA01 CB01 CB03 DB03 FA01